

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96196764.1

B29C 33/38
B29C 33/42 B29C 45/37
B29C 45/78 B29C 49/48
B29C 49/64

[43]公开日 1998年10月7日

[11] 公开号 CN 1195312A

[22]申请日 96.7.24

[30]优先权

[32]95.7.25 [33]JP[31]208478/95

[32]95.12.25[33]JP[31]336648/95

[86]国际申请 PCT/JP96/02074 96.7.24

[87]国际公布 WO97/04938 日 97.2.13

[85]进入国家阶段日期 98.3.5

[71]申请人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 片冈结 梅井勇雄 加藤严生

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 杨宏军

权利要求书 6 页 说明书 60 页 附图页数 46 页

[54]发明名称 合成树脂的成型方法

[57]摘要

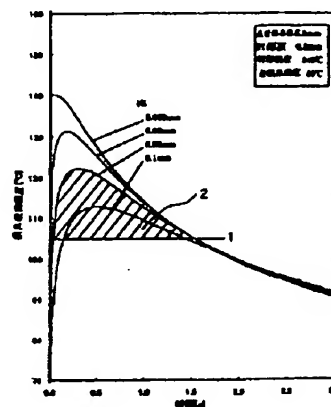
一种合成树脂的成型方法, 包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具, 它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上, 存在着与该模具表面密合的 0.1mm~0.5mm 的由耐热性聚合物形成的绝热层, 并且上述绝热层上存在着密合的金属层,

并采用以下成型条件成型;

(2) 被成型的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (模具表面温度—合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 2 秒·℃ 以上, 和/或, 在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度-10℃) 期间, (模具表面温度- (合成树脂软化温度-10℃)) 之值的积分值 (Δh) 为 5 秒·℃ 以上, 以及

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种合成树脂的成型方法, 包括

5 (1) 使用一种绝热层被覆模具, 它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上, 存在着与该模具表面密合的 $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的由耐热性聚合物形成的绝热层, 并且上述绝热层上存在着密合的金属层,

并采用以下成型条件成型:

10 (2) 被成型的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上, 和 / 或, 在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10°C) 期间, {模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10°C) } 之值的积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上, 以及

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

15 2. 一种合成树脂的注塑成型方法, 包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具, 它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上, 存在着与该模具表面密合的 $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的由耐热性聚合物形成的绝热层, 并且上述绝热层上存在着低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且厚度为 $0.001 \sim 0.1\text{ mm}$ 的金属层,

20 并采用以下成型条件成型:

(2) 将主模具温度设定在 $15^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、且低于合成树脂软化温度 20°C 的温度, 和

25 (3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上, 和 / 或, 在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10°C) 期间, {模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10°C) } 之值的积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上, 以及

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

3. 一种合成树脂的注塑成型方法, 包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具, 它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上, 存在着与该模具表面密合的 $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的由耐热性聚合物形成的绝热层, 并且上述绝热层上存在着具有花纹状表面的金属层, 凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且为 $0.01 \sim 0.1\text{ mm}$, 凹部的深度为 $0.001 \sim 0.09\text{ mm}$, 且小于凸部厚度,

并采用以下成型条件成型:

(2) 将主模具温度设定在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、且低于合成树脂软化温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度, 和

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上, 和 / 或, 在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 期间, {模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) } 之值的积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上, 以及

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

4. 权利要求 2 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为 $0.1\text{ mm} \sim 0.4\text{ mm}$, 金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且为 $0.001 \sim 0.07\text{ mm}$, 并采用这样一种成型条件注塑成型, 即, 积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 和 / 或积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以下。

5. 权利要求 2 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为 $0.12\text{ mm} \sim 0.3\text{ mm}$, 金属层厚度为绝热层厚度的 $1/100 \sim 1/5$, 且为 $0.002 \sim 0.06\text{ mm}$, 并采用这样一种成型条件注塑成型, 即, 积分值 (ΔH) 为 $5\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 和 / 或积分值 (Δh) 为 $12\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 70\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以下。

6. 权利要求 3 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为 $0.1\text{ mm} \sim 0.4\text{ mm}$, 凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/3$, 且为

0.01 ~ 0.07 mm，花纹状的凹部深度为 0.005 ~ 0.06 mm，并采用这样一种成型条件注塑成型，即，积分值 (ΔH) 为 2 秒 · °C ~ 50 秒 · °C，和 / 或积分值 (Δh) 为 10 秒 · °C ~ 100 秒 · °C，且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - 10 °C) 以下。

7. 权利要求 3 中记载的合成树脂的注塑成型方法，其中，绝热层厚度为 0.12 mm ~ 0.3 mm，凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 1/5，且为 0.01 ~ 0.06 mm，花纹状的凹部深度为 0.005 ~ 0.04 mm，并采用这样一种成型条件注塑成型，即，积分值 (ΔH) 为 5 秒 · °C ~ 40 秒 · °C，和 / 或积分值 (Δh) 为 12 秒 · °C ~ 70 秒 · °C，且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - 10 °C) 以下。

8. 权利要求 2、3、4、5、6 或 7 中记载的合成树脂的注塑成型方法，采用合成树脂在模具内平均流动速度为 20 ~ 300 mm/秒的条件注塑成型。

9. 一种合成树脂的吹塑成型方法，包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具，它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上，存在着与该模具表面密合的由耐热性聚合物形成的 0.1 mm ~ 0.5 mm 的绝热层，并且上述绝热层上存在着低于绝热层厚度的 1/3、且厚度为 0.002 ~ 0.1 mm 的金属层，

并采用以下成型条件成型：

(2) 将主模具温度设定在 15 °C ~ 100 °C，且低于合成树脂软化温度 20 °C 的温度，和

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，(模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 10 秒 · °C ~ 200 秒 · °C，和 / 或，在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10 °C) 期间，{模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10 °C)} 之值的积分值 (Δh) 为 20 秒 · °C ~ 400 秒 · °C，以及

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度

降低至合成树脂软化温度以下。

10. 权利要求 9 中记载的合成树脂的吹塑成型方法，其中，绝热层厚度为 0.2 mm ~ 0.5 mm，金属层厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5，且为 0.004 ~ 0.06 mm，并采用这样一种成型条件吹塑成型，即，积分
5 值 (ΔH) 为 20 秒·℃ ~ 100 秒·℃，和/或积分值 (Δh) 为 30 秒·℃ ~ 300 秒·℃。

11. 一种合成树脂的吹塑成型方法，包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具，它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上，存在着与该模具表面密合的由耐热性聚合物形成的 0.1
10 mm ~ 0.5 mm 的绝热层，并且上述绝热层上存在着具有花纹状表面的金属层，凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 1/3、且为 0.01 ~ 0.1 mm，凹部的深度为 0.005 ~ 0.09 mm，

并采用以下成型条件成型：

(2) 将主模具温度设定在 15℃ ~ 100℃，且低于合成树脂软化温
15 度 20℃ 的温度，和

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，(模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 10 秒·℃ ~ 200 秒·℃，和/或，在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10℃) 期间，{模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10℃)} 之值的积分值 (Δh) 为 20 秒·℃ ~
20 400 秒·℃，以及

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

12. 权利要求 11 中记载的合成树脂的成型方法，其中，绝热层厚度
25 为 0.2 mm ~ 0.5 mm，凸部金属层厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5，且为 0.01 ~ 0.08 mm，花纹状的凹部深度为 0.005 ~ 0.07 mm，并采用这样一种成型条件吹塑成型，即，积分值 (ΔH) 为 20 秒·℃ ~ 100 秒·℃，和/或积分值 (Δh) 为 30 秒·℃ ~ 300 秒·℃。

13. 权利要求 9、10、11 或 12 中所述的合成树脂的吹塑成型方
30 法，其中，从型坯与模具表面接触起至吹塑成型压力完全充满成型制品

内部的时间为 1 ~ 5 秒, 以此条件吹塑成型。

14. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 或 13 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 绝热层和金属层以微细凹凸界面密合。

5 15. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 或 14 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 形成绝热层的耐热性聚合物由直链型高分子量聚酰亚胺构成。

10 16. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用这样一种被覆金属层的模具, 即, 用按 1 ~ 30 重量% 添加了微粉末状蚀刻助剂的耐热性聚合物形成绝热层最外层, 然后, 将该绝热层最外层进行化学蚀刻处理, 形成微细凹凸状, 在其表面上进行化学镀, 再根据需要进行一次以上的化学镀和 / 或电镀, 形成金属层, 该金属层的密合力为 0.3 kg/10 mm 以上。

15 17. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面为镜面状的模具。

20 18. 权利要求 1、2、4、5、8、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面为如透镜一样的凹凸状模具。

19. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面为微细凹凸的消光状模具。

25 20. 权利要求 1、3、6、7、8、11、12、13、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面的凸部和凹部中任一方为镜面状、另一方为消光状的模具。

21. 权利要求 19 或 20 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面具有经多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理形成的消光状表面的模具。

30 22. 权利要求 21 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层

至少有 2 层的模具，模具型腔侧表面金属层的硬度小于其内侧金属层和 / 或蚀刻性大于其内侧金属层。

23. 权利要求 22 中所述的合成树脂的成型方法，其中，使用这样一种模具，即，金属层的模具型腔侧表面金属层的蚀刻速度为其内侧金属层蚀刻速度的 2 倍以上，上述金属层经多级蚀刻处理形成消光状表面。

24. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22 或 23 中所述的合成树脂的成型方法，其中，成型的合成树脂为选自聚苯乙烯、橡胶增强聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS 树脂、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等苯乙烯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、橡胶增强聚甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯树脂、聚碳酸酯的非结晶性树脂。

25. 权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23 或 24 中所述的合成树脂的成型方法，其中，合成树脂为含有 5 ~ 65 重量% 纤维状、粉末状等无机填充材料的合成树脂，使用模具最外层金属层的硬度与合成树脂中无机填充材料的硬度相同或更高的模具。

26. 权利要求 25 中所述的合成树脂的成型方法，其中，合成树脂含有 20 重量% ~ 65 重量% 无机填充材料。

27. 权利要求 25 中所述的合成树脂的成型方法，其中，合成树脂含有 30 - 50 重量% 无机填充材料。

说明书

合成树脂的成型方法

技术领域

5 本发明涉及合成树脂的成型方法。更详细地说，本发明提供一种适于合成树脂的注塑成型、吹塑成型等的成型方法。近年来，对省去在合成树脂的注塑制品或吹塑制品上进行涂覆等后加工的要求日益强烈。即，为了降低制造成本、成型制品的再利用、降低由涂覆时的溶剂蒸发
10 等造成的环境破坏等，迫切要求不进行涂覆。特别是强烈要求省去电气机器、电子仪器、办公设备等合成树脂制外壳等的后加工。本发明提供一种能够经济地满足这些要求的成型方法。

背景技术

15 将热塑性树脂注射到模具型腔中来成型，为了改善成型制品具有模具表面形状状态的再现性，改善成型制品的外观，通常可通过选择提高树脂温度或模具温度，或是提高注射压力等成型条件来达到某种程度。吹塑成型也一样，为了改善成型制品的外观，通常可通过选择提高树脂温度或模具温度，或是提高吹入气体压力等成型条件达到某种程度。

20 这些因素中影响最大的是模具温度，模具温度越高越好。但是，如果模具温度高，则可塑化树脂的冷却固化所需的冷却时间长，成型效率降低。要求一种不提高模具温度可改善模具表面再现性，或者即使提高模具温度也不会延长必要冷却时间的方法。

25 《塑料技术》(Plastic Technology 6月, p. 151 (1988))等中示出了一种在模具上分别安装加热和冷却用的孔、交替通入传热介质和冷却剂来反复加热和冷却模具的方法，但这种方法耗热量大，冷却时间长。

WO 93/06980 等公开了一种型腔壁用导热率小的物质，即薄的绝热层被覆的模具。

另外，美国专利 3,734,449、美国专利 5,302,467 和美国专利 5,388,803

的各说明书中示出了一种模具的型腔壁用薄绝热层被覆、其表面再用薄金属层被覆的模具。但是，这些公知文献中未公开同时充分满足模具表面再现性和成型周期时间的成型方法。

过去，成型时的模具表面再现性和成型周期时间的作用相反。即，如果模具温度高，则模具表面的再现性好，但成型周期时间长。使用绝热层被覆模具的场合下，或者在绝热层表面上再被覆金属层的绝热层被覆模具中，如果绝热层厚，则模具表面的再现性好，但成型周期时间长，如果最外层金属层厚，则模具表面的再现性差。过去模具表面再现性和成型周期时间的关系是二者择一，本发明的课题就是使二者兼容。

为了使模具表面再现性和成型周期时间二者兼容，使用绝热层被覆模具、作为绝热层采用聚合物的场合下，一般在使用中绝热层易被划伤，合成树脂中大量添加无机填充材料时，模具表面更容易被划伤。而且，有些场合下，由于被成型合成树脂的种类的不同，有时在成型时很难从模具中脱模，人们要求这种改善。作为这种改善方法，考虑在绝热层表面上被覆薄金属层。

本发明提供这样一种成型方法，该方法使用在限定范围的绝热层被覆模具的最外层上被覆限定范围的金属层的模具，以限定的成型条件进行成型，可满足模具表面再现性、成型周期时间和模具耐久性三者。

在绝热层表面上被覆薄金属层的模具也存在各种问题，我们发现有以下问题。包括，如果金属层厚度与绝热层厚度的关系不恰当，则成型时模具表面的再现性不良，如果绝热层厚度大，则成型周期时间长，成型效率降低，如果金属层厚，则模具表面的再现性差，必要的绝热层厚度和金属层厚度与被成型的合成树脂的软化温度、模具温度和树脂温度等成型条件等有密切的关系，金属层与绝热层必须牢固地密合，而且绝热层与金属层的密合面必须耐受由合成树脂成型所造成的反复的冷热交替，表面金属层必须具有耐久性，特别是被成型的合成树脂中添加无机填充材料时需要特别的耐久性，这些课题必须解决。

发明的公开

本发明者们为了解决这些问题，研究了被覆绝热层的模具，讨论了与被覆主模具表面的绝热物质及其厚度、其被覆状态、与主模具材质的

组合、与最外层被覆的金属层的密合力及其厚度、被成型的合成树脂的软化温度、合成树脂的成型条件之间的关系，使成型制品的模具表面再现性、成型周期时间和模具耐久性三者得到满足，至此完成本发明。

即，本发明如下。

5 1. 一种合成树脂的成型方法，包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具，它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上，存在着与该模具表面密合的 $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的由耐热性聚合物形成的绝热层，并且上述绝热层上存在着密合的金属层，

并采用以下成型条件成型：

10 (2) 被成型的合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，(模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上，和 / 或，在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10°C) 期间，{模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10°C)} 之值的积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上，以及

15 (3) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

2. 一种合成树脂的注塑成型方法，包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具，它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上，存在着与该模具表面密合的 $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的由耐热性聚合物形成的绝热层，并且上述绝热层上存在着低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且厚度为 $0.001 \sim 0.1\text{ mm}$ 的金属层，

并采用以下成型条件成型：

(2) 将主模具温度设定在 $15^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、且低于合成树脂软化温度 20°C 的温度，和

25 (3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，(模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上，和 / 或，在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10°C) 期间，{模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10°C)} 之值的积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上，以及

30 (4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度

降低至合成树脂软化温度以下。

3. 一种合成树脂的注塑成型方法, 包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具, 它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上, 存在着与该模具表面密合的 $0.1\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的由耐热性
5 聚合物形成的绝热层, 并且上述绝热层上存在着具有花纹状表面的金属层, 凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且为 $0.01 \sim 0.1\text{ mm}$, 凹部的深度为 $0.001 \sim 0.09\text{ mm}$, 且小于凸部厚度,

并采用以下成型条件成型:

(2) 将主模具温度设定在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、且低于合成树脂软化温
10 度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度, 和

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上, 和 / 或, 在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 期间, {模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) } 之值的积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上, 以及
15

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

4. 上述 2 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为 $0.1\text{ mm} \sim 0.4\text{ mm}$, 金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且为 $0.001 \sim$
20 0.07 mm , 并采用这样一种成型条件注塑成型, 即, 积分值 (ΔH) 为 $2\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 和 / 或积分值 (Δh) 为 $10\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以下。

5. 上述 2 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为 $0.12\text{ mm} \sim 0.3\text{ mm}$, 金属层厚度为绝热层厚度的 $1/100 \sim 1/5$, 且为 $0.002 \sim 0.06\text{ mm}$, 并采用这样一种成型条件注塑成型, 即, 积分值 (ΔH) 为 $5\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 和 / 或积分值 (Δh) 为 $12\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C} \sim 70\text{ 秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以下。

30 6. 上述 3 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为

0.1 mm ~ 0.4 mm, 凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/3$, 且为 0.01 ~ 0.07 mm, 花纹状的凹部深度为 0.005 ~ 0.06 mm, 并采用这样一种成型条件注塑成型, 即, 积分值 (ΔH) 为 2 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$ ~ 50 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$, 和 / 或积分值 (Δh) 为 10 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$ ~ 100 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$, 且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - 10°C) 以下。

7. 上述 3 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 其中, 绝热层厚度为 0.12 mm ~ 0.3 mm, 凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 $1/5$, 且为 0.01 ~ 0.06 mm, 花纹状的凹部深度为 0.005 ~ 0.04 mm, 并采用这样一种成型条件注塑成型, 即, 积分值 (ΔH) 为 5 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$ ~ 40 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$, 和 / 或积分值 (Δh) 为 12 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$ ~ 70 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$, 且合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - 10°C) 以下。

8. 上述 2、3、4、5、6 或 7 中记载的合成树脂的注塑成型方法, 采用合成树脂在模具内平均流动速度为 20 ~ 300 mm/秒的条件注塑成型。

9. 一种合成树脂的吹塑成型方法, 包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具, 它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上, 存在着与该模具表面密合的由耐热性聚合物形成的 0.1 mm ~ 0.5 mm 的绝热层, 并且上述绝热层上存在着低于绝热层厚度的 $1/3$ 、且厚度为 0.002 ~ 0.1 mm 的金属层,

并采用以下成型条件成型:

(2) 将主模具温度设定在 15°C ~ 100°C , 且低于合成树脂软化温度 20°C 的温度, 和

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 10 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$, 和 / 或, 在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10°C) 期间, {模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10°C) } 之值的积分值 (Δh) 为 20 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$ ~ 400 秒 \cdot $^{\circ}\text{C}$, 以及

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度

降低至合成树脂软化温度以下。

10. 上述 9 中记载的合成树脂的吹塑成型方法，其中，绝热层厚度为 0.2 mm ~ 0.5 mm，金属层厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5，且为 0.004 ~ 0.06 mm，并采用这样一种成型条件吹塑成型，即，积分值 (ΔH) 为 20 秒 · °C ~ 100 秒 · °C，和 / 或积分值 (Δh) 为 30 秒 · °C ~ 300 秒 · °C。

11. 一种合成树脂的吹塑成型方法，包括

(1) 使用一种绝热层被覆模具，它是在构成金属制主模具型腔的模具表面上，存在着与该模具表面密合的由耐热性聚合物形成的 0.1 mm ~ 0.5 mm 的绝热层，并且上述绝热层上存在着具有花纹状表面的金属层，凸部金属层厚度低于绝热层厚度的 1/3、且为 0.01 ~ 0.1 mm，凹部的深度为 0.005 ~ 0.09 mm，

并采用以下成型条件成型：

(2) 将主模具温度设定在 15 °C ~ 100 °C，且低于合成树脂软化温度 20 °C 的温度，和

(3) 被成型的合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，(模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 10 秒 · °C ~ 200 秒 · °C，和 / 或，在模具表面温度等于或高于 (合成树脂软化温度 - 10 °C) 期间，{模具表面温度 - (合成树脂软化温度 - 10 °C)} 之值的积分值 (Δh) 为 20 秒 · °C ~ 400 秒 · °C，以及

(4) 被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

12. 上述 11 中记载的合成树脂的成型方法，其中，绝热层厚度为 0.2 mm ~ 0.5 mm，凸部金属层厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5，且为 0.01 ~ 0.08 mm，花纹状的凹部深度为 0.005 ~ 0.07 mm，并采用这样一种成型条件吹塑成型，即，积分值 (ΔH) 为 20 秒 · °C ~ 100 秒 · °C，和 / 或积分值 (Δh) 为 30 秒 · °C ~ 300 秒 · °C。

13. 上述 9、10、11 或 12 中所述的合成树脂的吹塑成型方法，其中，从型坯与模具表面接触起至吹塑成型压力完全充满成型制品内部的

时间为 1 - 5 秒, 以此条件吹塑成型。

14. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 或 13 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 绝热层和金属层以微细凹凸界面密合。

5 15. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 或 14 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 形成绝热层的耐热性聚合物由直链型高分子量聚酰亚胺构成。

10 16. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用这样一种被覆金属层的模具, 即, 用按 1 ~ 30 重量% 添加了微粉末状蚀刻助剂的耐热性聚合物形成绝热层最外层, 然后, 将该绝热层最外层进行化学蚀刻处理, 形成微细凹凸状, 在其表面上进行化学镀, 再根据需要进行一次以上的化学镀和 / 或电镀, 形成金属层, 该金属层的密合力为 0.3 kg/10 mm 以上。

15 17. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面为镜面状的模具。

18. 上述 1、2、4、5、8、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面为如透镜一样的凹
20 凸状模具。

19. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面为微细凹凸消光状的模具。

20. 上述 1、3、6、7、8、11、12、13、14、15 或 16 中所
25 述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面的凸部和凹部中任一方为镜面状、另一方为消光状的模具。

21. 上述 19 或 20 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用金属层表面或部分金属层表面具有经多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理形成的消光状表面的模具。

30 22. 上述 21 中所述的合成树脂的成型方法, 其中, 使用至少有 2 层

金属层的模具，模具型腔侧表面金属层的硬度小于其内侧金属层和 / 或蚀刻性大于其内侧金属层。

23. 上述 22 中所述的合成树脂的成型方法，其中，使用这样一种模具，即，金属层的模具型腔侧表面金属层的蚀刻速度为其内侧金属层蚀刻速度的 2 倍以上，上述金属层经多级蚀刻处理形成消光状表面。

24. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22 或 23 中所述的合成树脂的成型方法，其中，成型的合成树脂为选自聚苯乙烯、橡胶增强聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS 树脂、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等苯乙烯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、橡胶增强聚甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯树脂、聚碳酸酯的非结晶性树脂。

25. 上述 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23 或 24 中所述的合成树脂的成型方法，其中，合成树脂为含有 5 ~ 65 重量% 纤维状、粉末状等无机填充材料的合成树脂，使用模具最外层金属层的硬度与合成树脂中无机填充材料的硬度相同或更高的模具。

26. 上述 25 中所述的合成树脂的成型方法，其中，合成树脂含有 20 重量% ~ 65 重量% 无机填充材料。

27. 上述 25 中所述的合成树脂的成型方法，其中，合成树脂含有 30 ~ 50 重量% 无机填充材料。

对附图的简单说明

图 1 为示出被加热的合成树脂与钢制主模具接触时，模具表面附近的合成树脂温度分布变化（计算值）的曲线图。

25 图 2 为示出被加热的合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆 0.1 mm 聚酰亚胺的模具接触时，模具表面附近的合成树脂和耐热性树脂的温度分布变化（计算值）的曲线图。

图 3 为示出被加热的合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆 0.5 mm 聚酰亚胺的模具接触时，模具表面附近的合成树脂及耐热性树脂的温度分布变化（计算值）的曲线图。

图 4 为示出被加热的合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆各种厚度聚酰亚胺的模具接触时, 模具表面温度随时间变化 (计算值) 的曲线图。

图 5 为示出在各种树脂温度和模具温度下, 合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆 0.2 mm 厚聚酰亚胺的模具接触时, 模具表面温度随时间变化 (计算值) 的曲线图。

图 6 为示出在各种成型制品厚度和模具温度下, 合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆 0.2 mm 厚聚酰亚胺的模具接触时, 模具表面温度随时间变化 (计算值) 的曲线图。

图 7 为示出被加热的合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆 0.3 mm 聚酰亚胺、再在其表面上被覆 0.02 mm 镍的模具接触时, 模具表面 (树脂表面与模具表面的界面) 温度变化 (计算值) 的曲线图。

图 8 为示出被加热的合成树脂与在钢制主模具的模具表面上被覆 0.3 mm 聚酰亚胺、再在其表面上被覆各种厚度镍层的模具接触时, 模具表面 (树脂表面与模具表面的界面) 温度随时间变化 (计算值) 的曲线图。

图 9 为示出在合成树脂为橡胶增强聚苯乙烯 (HIPS)、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240 °C、主模具温度为 50 °C、镍层厚度为 0.03 mm 的条件下, 使聚酰亚胺层厚度改变为 0.1 mm、0.2 mm、0.3 mm、0.5 mm 进行成型的场合下, 模具表面温度随时间变化的曲线图 (9-A), 以及, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, 合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (计算值) 之关系的曲线图 (9-B)。

图 10 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240 °C 和 270 °C、主模具温度为 30 °C、镍层厚度为 0.05 mm 的条件下, 使聚酰亚胺层厚度改变为 0.1 mm、0.2 mm 进行成型的场合下, 模具表面温度随时间变化的曲线图 (10-A), 以及, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, 合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (计算值) 之关系的曲线图 (10-B)。

图 11 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树

脂温度为 240℃、主模具温度为 70℃、镍层厚度为 0.03 mm 的条件下，使聚酰亚胺层厚度改变为 0.1 mm、0.2 mm 进行成型的情况下，模具表面温度随时间变化的曲线图（11-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（11-B）。

图 12 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240℃、主模具温度为 50℃、镍层厚度为 0.01 mm、0.02 mm 的条件下，使聚酰亚胺层厚度改变为 0.2 mm、0.3 mm 进行成型的情况下，模具表面温度随时间变化的曲线图（12-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（12-B）。

图 13 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240℃、主模具温度为 50℃、聚酰亚胺层厚度为 0.3 mm 的条件下，使镍层厚度改变为 0.01 mm、0.02 mm、0.03 mm、0.05 mm、0.1 mm 进行成型的情况下，模具表面温度随时间变化的曲线图（13-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（13-B）。

图 14 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240℃、主模具温度为 50℃、聚酰亚胺层厚度为 0.2 mm 的条件下，使镍层厚度改变为 0.02 mm、0.03 mm、0.05 mm 进行成型的情况下，模具表面温度随时间变化的曲线图（14-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（14-B）。

图 15 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240℃、主模具温度为 30℃、聚酰亚胺层厚度为 0.2 mm 的条件下，使镍层厚度改变为 0.01 mm、0.02 mm、0.03 mm 进行成型的情况下，模具表面温度随时间变化的曲线图（15-A），以及，在模具

表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（15-B）。

图 16 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240 ℃、镍层厚度为 0.01 mm、聚酰亚胺层厚度为 0.1 mm 的条件下，使主模具温度改变为 30 ℃、40 ℃、50 ℃ 进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（16-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（16-B）。

图 17 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 240 ℃、镍层厚度为 0.02 mm、聚酰亚胺层厚度为 0.1 mm 的条件下，使主模具温度改变为 30 ℃、40 ℃、50 ℃、70 ℃ 进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（17-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（17-B）。

图 18 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、主模具温度为 30 ℃、镍层厚度为 0.01 mm、聚酰亚胺层厚度为 0.1 mm 的条件下，使合成树脂温度改变为 210 ℃、240 ℃、270 ℃ 进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（18-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（18-B）。

图 19 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、主模具温度为 30 ℃、聚酰亚胺层厚度为 0.1 mm、镍层厚度为 0.02 mm 的条件下，使合成树脂温度改变为 210 ℃、240 ℃、270 ℃ 进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（19-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（19-B）。

(19-B) .

图 20 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、主模具温度为 30 ℃、聚酰亚胺层厚度为 0.2 mm、镍层厚度为 0.01 mm 的条件下,使合成树脂温度改变为 210 ℃、240 ℃、270 ℃进行成型的场合下,模具表面温度随时间变化的曲线图 (20-A), 以及,在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间,合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (计算值) 之关系的曲线图 (20-B) .

图 21 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、主模具温度为 30 ℃、聚酰亚胺层厚度为 0.2 mm、镍层厚度为 0.02 mm 的条件下,使合成树脂温度改变为 210 ℃、240 ℃、270 ℃进行成型的场合下,模具表面温度随时间变化的曲线图 (21-A), 以及,在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间,合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (计算值) 之关系的曲线图 (21-B) .

图 22 为示出在合成树脂为 HIPS、合成树脂温度为 240 ℃、主模具温度为 50 ℃、聚酰亚胺层厚度为 0.2 mm、镍层厚度为 0.02 mm 的条件下,使成型制品厚度改变为 3 mm、4 mm、5 mm 进行成型的场合下,模具表面温度随时间变化的曲线图 (22-A), 以及,在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间,合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (计算值) 之关系的曲线图 (22-B) .

图 23 为示出在合成树脂为聚甲醛 (POM)、成型制品厚度为 2 mm、合成树脂温度为 200 ℃、主模具温度为 60 ℃、聚酰亚胺层厚度为 0.2 mm 的条件下,使镍层厚度改变为 0.01 mm、0.02 mm、0.04 mm 进行成型的场合下,模具表面温度随时间变化的曲线图 (23-A), 以及,在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间,合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (计算值) 之关系的曲线图 (23-B) .

图 24 为示出在合成树脂为 POM、成型制品厚度为 2 mm、合成树

脂温度为 200℃、主模具温度为 60℃、镍层厚度为 0.02 mm 的条件下，使聚酰亚胺层厚度改变为 0.2 mm、0.3 mm、0.4 mm 进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（24-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（24-B）。

图 25 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 3 mm、绝热材料为环氧树脂、绝热层厚度为 0.3 mm、金属层厚度为 0.03 mm、树脂温度为 200℃、主模具温度为 40℃的条件下进行成型的场合，以及，在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、绝热材料为陶瓷（ Y_2O_3 / ZrO_2 ）、绝热层厚度为 0.3 mm、无金属层、树脂温度为 240℃的条件下，使主模具温度改变为 35℃、50℃进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（25-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（25-B）。

图 26 为示出在合成树脂为 HIPS、成型制品厚度为 2 mm、聚酰亚胺层厚度为 0.5 mm、镍层厚度为 0.03 mm、合成树脂温度为 240℃和 270℃、主模具温度为 50℃和 70℃的条件下进行成型的场合下，模具表面温度随时间变化的曲线图（26-A），以及，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，合成树脂软化温度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图（26-B）。

图 27 为本发明的模具表面温度变化与引用的公知文献美国专利 5,388,803 中图 6 所示的模具表面温度变化的对比图。

图 28 为示出本发明所示各图中用于计算模具表面温度变化的树脂的导热率随温度变化的曲线图。

图 29 为示出本发明所示各图中用于计算模具表面温度变化的树脂的比热随温度变化的曲线图。

图 30 为示出注塑成型时模具内剪切发热的曲线图。

图 31 为示出用无绝热层的普通模具和绝热层被覆模具的场合下，HIPS 注塑制品的光泽度随树脂温度变化的曲线图。

图 32 为示出模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，由绝热层被覆模具注塑成型的 HIPS 成型制品的光泽度与（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（计算值）之关系的曲线图。

图 33 为示出模具表面温度等于或高于（合成树脂软化温度 - 10℃）期间，绝热层被覆模具注塑成型的 HIPS 成型制品的光泽度与{模具表面温度 - （合成树脂软化温度 - 10℃）}之值的积分值（ Δh ）之关系的曲线图。

图 34 为示出用普通金属模具将 HIPS（STYRON 495 旭化成工业（株）制 商品名）注塑成型的场合下，模具温度与成型制品光泽度之关系的曲线图。

图 35 为示出本发明绝热层与金属层以微细凹凸界面密合的模具表面层的截面。

图 36 为示出用过去的菲涅耳透镜模具在通常的成型条件下注塑成型的状态的部分截面说明图。

图 37 为本发明方法中使用的菲涅耳透镜模具的部分截面图。

图 38 示出用本发明方法注塑成型的消光状成型制品的截面和用过去的模具注塑成型的消光状成型制品的截面。

图 39 示出本发明说明中使用的注塑制品。

图 40 为示出注塑成型时模具表面受到的树脂压力随时间变化的曲线图。

图 41 为示出被注塑的合成树脂填充到模具表面微细凹凸部位的典型状态的说明图。

图 42 示出使本发明成型制品成型的模具的截面图。

图 43 示出对模具表面进行蚀刻处理的各工序。

图 44 示出对模具表面进行多级蚀刻处理的各工序。

图 45 表示对模具表面进行多级蚀刻处理的各工序。

图 46 为示出实施例 10 中成型制品的表面凹凸图案的曲线图。

图 47 为示出比较例 9 中模具与成型制品的表面凹凸图案的曲线图。

实施发明的最佳方案

可采用本发明成型法成型的合成树脂是可用于一般注塑成型或吹塑成型的热塑性树脂，为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、橡胶增强聚苯乙烯、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、ABS树脂等苯乙烯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物等甲基丙烯酸树脂、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、氯乙烯树脂等。

特别适于本发明成型方法的树脂选自聚苯乙烯、橡胶增强聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS树脂、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等苯乙烯系树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、橡胶增强聚甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯树脂、聚碳酸酯等非结晶性树脂，以及其中还添加有各种填充材料的树脂。

本发明特别优选使用按 5 ~ 65 重量% 含量添加有玻璃纤维、碳纤维、晶须等纤维、碳酸钙、氧化钛、滑石等粉末等无机填充材料的各种合成树脂。如果用绝热层被覆模具将含有 5 ~ 65 重量% 的玻璃纤维、晶须等无机填充材料的合成树脂注塑成型，则模具表面很容易被无机填充材料划伤。特别地，如果添加的无机填充材料超过 20 重量%，则绝热层易被划伤。如果添加的填充材料等于或高于 30 重量%，则模具表面易被显著划伤。本发明中，使模具表面上存在着硬度与无机填充材料相同或更高、且适当厚度的金属层，由此可防止划伤。而且，聚酰胺树脂、丙烯腈含量高的树脂等一般与具有极性基团的绝热层的脱模性差，这种场合下，使该绝热层表面上存在金属层可改善脱模性。

最适于本发明成型方法的树脂是添加有 1 ~ 10 重量% 橡胶、玻璃化转变温度为 80 ~ 120 ℃ 的橡胶增强聚苯乙烯。

本发明的成型方法可用于成型一般的弱电机件、电子仪器、办公设备等的外壳、各种汽车部件、各种日用品、各种工业零件等合成树脂注塑制品。特别优选用于多浇口注塑成型的、易产生多条熔接线的电子仪器、电气机器、办公设备的外壳等。而且，也可用于获得消光状成型制品、花纹图案成型制品、用透明合成树脂成型的双凸透镜、菲涅耳透镜等透镜、高透过率、高散射板等注塑制品。用本发明的方法可良好地获得各种成型制品，这些成型制品的模具表面的再现性优良、显著的熔接线减少，模具表面的尖锐边缘的再现性和模具表面微细凹凸的再现性也

优良。这些注塑制品采用一般的注塑成型法成型时，特别是与例如气体辅助注塑成型、液体辅助注塑成型、低聚物辅助注塑成型、注射压缩成型等成型时合成树脂对型腔壁的压力低和/或合成树脂在模具内流动速度慢的低压注塑成型组合使用的场合下效果显著，可良好地用于本发明。

而且，本发明的方法可用于成型要求外观的各种吹塑制品。

本发明中所述的金属制主模具包括铁或以铁为主要成分的钢材、铝或以铝为主要成分的合金、ZAS等锌合金、铍-铜合金等通常用于合成树脂成型的金属模具。特别优选使用S55C、S45C等钢材制成的模具。与这些金属制主模具的绝热层相接触的模具表面优选用硬质铬或镍等进行镀敷。

本发明中作为绝热层优选使用的耐热性聚合物，其软化温度比被成型的合成树脂高，玻璃转变温度优选为140℃以上，更优选160℃以上，最优选190℃以上，和/或其熔点优选200℃以上，更优选250℃以上。特别优选的聚合物，其软化温度比被成型的合成树脂的成型温度高。耐热性聚合物的导热率一般为0.0001~0.003卡/厘米·秒·℃，比金属小得多。而且，该耐热性聚合物优选断裂伸长率为4%以上，优选5%以上，更优选10%以上的具有韧性的聚合物。断裂伸长率的测定方法按ASTM D638标准进行，测定时的拉伸速度为5 mm/分。

本发明中作为绝热层优选使用主链上具有芳环的耐热性聚合物，例如，可使用溶解于有机溶剂的各种非结晶性耐热性聚合物和各种聚酰亚胺等。非结晶性耐热性聚合物为聚砜、聚醚砜等。向这些非结晶性耐热性聚合物中添加碳纤维或各种无机填充材料等填充材料，可降低热膨胀系数，可用作为本发明的绝热层。各种聚酰亚胺中，优选使用直链型高分子量聚酰亚胺、部分交联型聚酰亚胺。直链型高分子量聚酰亚胺的断裂伸长率大，且强韧，耐久性优良，是特别优选使用的。该直链型高分子量聚酰亚胺中还包括聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺。

而且，本发明中也可以使用热膨胀系数小的环氧树脂固化物，即，使热膨胀系数减小的固化剂与环氧树脂组合的环氧树脂固化物，或适量添加各种填充材料的环氧树脂固化物等（以下将环氧树脂固化物简称为

环氧树脂。)。一般情况下，环氧树脂的热膨胀系数大，与金属模具的热膨胀系数之差大。但是，作为本发明绝热层优选使用适量添加有热膨胀系数小的玻璃、二氧化硅、滑石、粘土、硅酸锆、硅酸锂、碳酸钙、氧化铝、云母等粉末或颗粒、玻璃纤维、晶须、碳纤维等填充材料的环氧树脂，降低与金属模具的热膨胀系数之差。

而且，环氧树脂或填充材料添加环氧树脂中，更优选使用加入尼龙等强韧的热塑性树脂、具有橡胶等的强韧性的各种添加物而具有强韧性的环氧树脂组合物。特别优选使用环氧树脂中添加聚醚砜或聚醚酰亚胺而固化的强韧性优良的聚合物合金。

为了提高经电镀等在绝热层上形成的金属层的密合力，优选在形成本发明绝热层的耐热性聚合物中添加氧化钛、氧化铝、碳酸钙等微粉末。该微粉末可以添加到整个绝热层中，也可以只添加到表层部位。如果这些微粉末的添加量过多，则绝热层的导热率降低，难以达到本发明的目的，一般按 1 ~ 30 重量% 的范围添加微粉末。

注塑成型或吹塑成型等中，与被成型的加热树脂接触的模具表面在各成型过程中受到严酷的冷热循环。采用过去的技术，通过电镀等在绝热层表面上形成的金属层，其热膨胀系数一般小于聚合物构成的绝热层，由于绝热层与金属层的热膨胀系数差异较大，每次成型时，其界面处反复产生应力，在其界面上发生剥离。通过使与绝热层接触的主模具和 / 或金属层的热膨胀系数与绝热层的热膨胀系数之差减小，可降低引起剥离的应力。本发明中，与绝热层接触的主模具和 / 或金属层的热膨胀系数与绝热层的热膨胀系数之差优选低于 $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，更优选低于 $3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。一般地，金属的热膨胀系数小于聚合物，因此，优选选择热膨胀系数小的耐热性聚合物。此处所述的热膨胀系数为线膨胀系数。绝热层的热膨胀系数为绝热层的平面方向上的线膨胀系数，采用 JIS K7197-1991 中所示的方法测定，以 50 $^{\circ}\text{C}$ 与 250 $^{\circ}\text{C}$ 之间的平均值表示，或者在绝热层的玻璃化转变温度低于 250 $^{\circ}\text{C}$ 的场合下，以 50 $^{\circ}\text{C}$ 与该玻璃化转变温度之间的平均值表示。即，在平滑的平板状金属上形成绝热层，接着剥离该绝热层，测定该绝热层在 50 $^{\circ}\text{C}$ 与 250 $^{\circ}\text{C}$ 之间或者 50 $^{\circ}\text{C}$ 与玻璃化转变温度之间的平均热膨胀系数。

绝热层与主模具之间或者绝热层与金属层之间的剥离，其原因不仅仅是热膨胀系数的差别。但是，热膨胀系数之差是极大的因素。绝热层与主模具和 / 或金属层的密合力大，绝热层的拉伸模量小，断裂伸长率大，如果是所谓橡胶状软质材料的绝热层，即使热膨胀系数之差较大也不会产生剥离。但是，适于绝热层的材质，即，满足耐热性高、硬度大、易通过研磨形成镜面等的绝热材料，一般是在模量大的主链上具有芳环的耐热性硬质合成树脂，为了使该耐热性硬质合成树脂层密合到主模具和 / 或金属层上而不引起剥离，优选热膨胀系数之差小的合成树脂。

表 1 中示出本发明中优选使用的主模具用金属、最外层被覆的金属层用金属、绝热层用耐热性聚合物、以及一般的合成树脂的热膨胀系数。

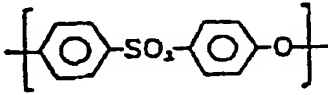
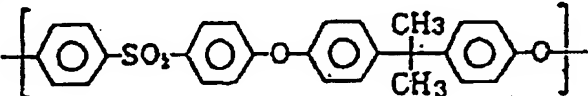
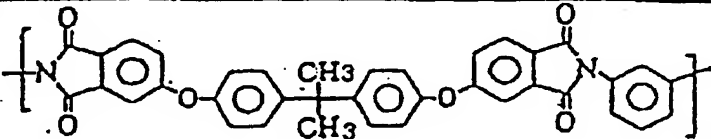
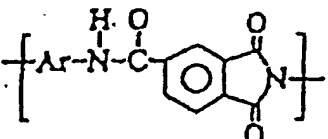
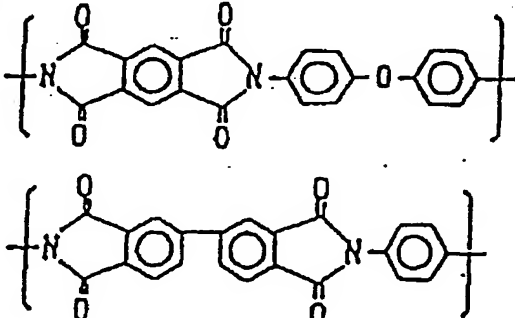
表 1

	物质	热膨胀系数
主模具及金属层	铜	1. 1 $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
	铝	2. 2 "
	铝合金	2. 4 "
	铜	1. 7 "
	黄铜	1. 9 "
	锌	3. 3 "
	锌合金 (ZAS)	2. 8 "
	锡	2. 0 "
	铬	0. 8 "
	镍	1. 3 "
绝热层	低热膨胀型聚酰亚胺	0. 4 ~ 3 "
	普通聚酰亚胺	3 ~ 6 "
	聚苯并咪唑	2. 3 "
	聚酰胺酰亚胺	3 ~ 7 "
	聚醚砒	4 ~ 5. 5 "
	聚砒	4 ~ 5. 6 "
	聚醚酰亚胺	4 ~ 5. 6 "
合成树脂	聚丙烯树脂	6 ~ 9 "
	聚苯乙烯类树脂	3 ~ 12 "
	聚酯树脂	5 ~ 10 "
	环氧树脂	6 ~ 10 "
	尼龙树脂	8 ~ 13 "
	聚乙烯树脂	8 ~ 18 "

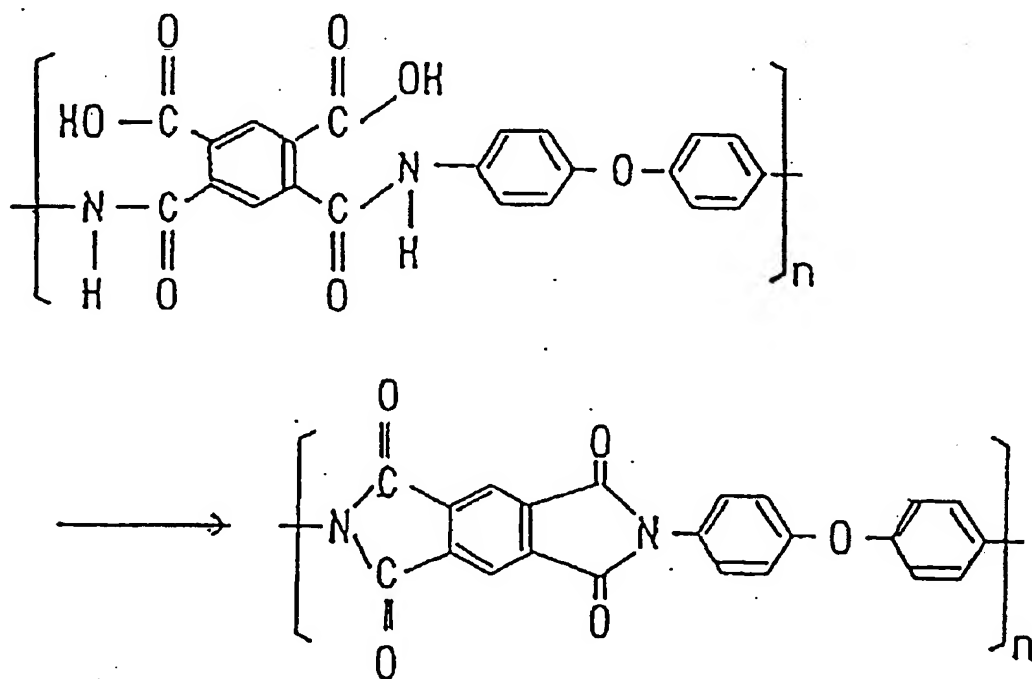
如果主模具和 / 或金属层的热膨胀系数增大, 可以使用热膨胀系数相对大的绝热层。作为模具材质, 最常用的是钢, 最近也可以使用铝合金或 ZAS 等锌合金。本发明中, 热膨胀系数越接近越好, 主模具使用钢的场合下, 优选使用热膨胀系数极小的低热膨胀型聚酰亚胺等。

- 5 表 2 中示出优选用于本发明的耐热性聚合物的结构 (重复单元) 和玻璃化转变温度 (T_g) 。

表 2

树脂	结构	T _g [°C]
聚醚砜 (PES)		225
聚砜 (PSF)		190
聚醚酰亚胺 (PEI)		217
聚酰胺酰亚胺 (PAI)		280
聚酰亚胺 (PI)		300

采用注塑成型和吹塑成型可一次成型地获得形状复杂的成型制品，在此方面具有经济价值。优选的方法是用耐热性聚合物被覆该模具的复杂表面，而且为了使其强固地密合，在其上涂布耐热性聚合物溶液和/或耐热性聚合物先质溶液，接着加热，形成耐热性聚合物的绝热层，或者，使耐热性聚合物在模具表面上真空蒸镀聚合等方法。为了通过涂布形成耐热性聚合物，优选可溶于溶剂的耐热性聚合物或者耐热性聚合物先质。优选使用的方法是将聚酰亚胺先质聚酰胺酸的溶液涂布到型腔壁上，接着进行加热固化，在型腔壁上形成聚酰亚胺。以下示出聚酰胺酸形成聚酰亚胺的反应式。



将聚酰亚胺先质聚酰胺酸溶液涂布到型腔壁上，接着进行加热固化，形成聚酰亚胺，在这种场合下，加热固化温度和/或加热固化气氛不同，聚酰亚胺的玻璃化转变温度或热膨胀系数不同。一般地，加热固化温度越高，玻璃化转变温度越高，热膨胀系数越小。一般在 250℃ 以上，聚酰胺酸几乎 100% 酰亚胺化形成聚酰亚胺，认为转化成聚酰亚胺后的分子行为对热膨胀系数有影响。

本发明的绝热层与主模具和/或绝热层与金属层是密合着的。密合力越大越好。本发明中所述的与主模具密合的绝热层或者与绝热层密合

的金属层，不会因一万次以上的合成树脂成型引起的冷热交替而产生剥离。23℃下的密合力优选0.3 kg/10 mm宽以上，更优选0.5 kg/10 mm宽以上，最优选0.7 kg/10 mm宽以上。这是将密合的金属层或金属层与绝热层切割成10 mm宽，在与接合面成直角的方向上以20 mm/分的速度拉伸时的剥离力。该剥离力随着测定场所、测定次数等不同而出现很大的偏差，重要的是最小值大，优选稳定的大密合力。为了提高主模具与绝热层的密合力，可适宜地实施使主模具表面形成微细的凹凸状、在主模具表面上进行各种电镀或进行底涂处理等工序。作为底涂处理的优选实例，含CO基团、SO₂基团多的聚酰亚胺很容易密合到金属表面上，将这些密合性优良的聚酰亚胺薄层用作底涂层，在其上可使用被覆普通聚酰亚胺的方法。

绝热层与金属层的密合力越大越好，二者优选以微细凹凸界面密合。即，优选通过绝热层与金属层在其界面上相互填补产生锚效果而使密合力增大。绝热层与金属层界面处的微细凹凸，其大小为相互填补距离为0.5 ~ 10 μm左右的凹凸，优选部分凹凸复杂地填补产生锚效果的凹凸。微细凹凸度是用显微镜观察绝热层与金属层的界面部位的截面来测定。优选的微细凹凸度在基准长度为80 μm内，金属层与绝热层的界面的凹凸，从一个凸起到第5个凸起的峰顶标高的平均值与从一个凹陷到第5个凹陷的谷底标高的平均值之差为0.5 ~ 10 μm。由于此处所述的凹凸复杂地相互填补产生锚效果的形状，而不是单纯的凹凸，因此标高选择各凹凸最深的位置。

注塑成型或吹塑成型的最大长处是可以使形状复杂的制品一次成型，因此模具型腔一般为复杂的形状。但是，在这种形状复杂的模具型腔表面上将被覆物质涂布成镜面状极其困难，因此最好的方法是对涂布好的被覆层进行表面研磨，或是用数控铣床等各种工作机械切削涂布层，然后进行表面研磨来加工成镜面状。

本发明中，绝热层的总厚度可以在满足本发明指定的积分值、模具表面温度变化的范围内选择，可以在0.1 mm ~ 0.5 mm的极窄的范围内选择。注塑成型中更优选为0.1 mm ~ 0.4 mm、特别优选为0.12 mm ~ 0.3 mm，吹塑成型中，优选为0.2 mm ~ 0.5 mm、更优选0.3 mm ~

0.5 mm. 低于 0.1 mm 的薄绝热层得不到外观充分改善的效果。绝热层厚度过厚, 则成型时模具内的必要冷却时间长, 经济上不利。

热塑性树脂的成型中, 模具温度与成型周期时间紧密相关。即, 成型时, 模具温度 (Td) 与模具内的必要冷却时间 (θ) 的关系理论上
5 用下式表示。

$$\theta = - (D^2 / 2 \pi \alpha) \cdot \ln [(\pi / 4) \{ (T_x - T_d) / (T_c - T_d) \}]$$

θ: 冷却时间 (秒)

10 D: 成型制品的最大壁厚 (厘米)

Tc: 成型时的加热树脂温度 (°C)

Tx: 成型制品的软化温度 (°C)

α: 树脂的热扩散率

Td: 模具温度 (°C)

15 冷却时间 (θ) 与成型制品壁厚 (D) 的 2 次方成正比, 为 (Tx - Td) / (Tc - Td) 的函数。

在主模具上被覆绝热层, 与成型制品壁厚增加、冷却时间延长具有相同的作用, 另一方面, 模具温度降低, 则冷却时间缩短。绝热层的厚度薄, 可改善外观, 这一点在成型周期时间上比较经济。本发明中, 特别
20 优选将绝热层厚度设定在上述的窄范围内, 这样可很好地满足外观改善和成型周期时间。

模具上被覆绝热层和金属层的公知文献中, 大多数的绝热层厚度大。如果绝热层厚度大, 模具表面的再现性优良, 但不利于对生产性、经济性有很大影响的成型周期时间。

25 以具体数据来说明绝热层厚度和成型周期时间的关系。使用绝热层为 0.6 mm 和 0.2 mm 的两种绝热层被覆模具, 比较注塑成型 2 mm 厚的成型制品所必须的冷却时间, 该场合下, 注塑成型的合成树脂与绝热材料的导热率一般大致为同等水平, 因此模具内的必要冷却时间之比与使
30 成型 2.6 mm 厚和 2.2 mm 厚的成型制品成型的必要冷却时间之比大致相同。成型 2.6 mm 厚和 2.2 mm 厚的必要冷却时间之比, 如上式所示, 为

$2.6^2/2.2^2 = 1.4$. 必要冷却时间差 1.4 倍, 工业上成型合成树脂的场合下, 从经济性方面考虑, 则差别极大。

本发明中使用的模具, 用于其绝热层表面上被覆的金属层的优选金属一般为可用于电镀的金属, 为铬、镍、铜等 1 种或 1 种以上。优选使用的是化学镀镍、电解镀镍、化学镀铜、电解镀铜、电解镀铬等。金属层被覆在绝热层的表面上。绝热层与金属层必须是密合, 其密合力优选为 0.3 kg/10 mm 以上, 更优选为 0.5 kg/10 mm 以上, 最优选为 0.7 kg/10 mm 以上。与绝热层直接接触的层特别优选化学镀层。

金属层的表面可以是镜面状、微细凹凸表面的消光状、微细透镜状凹凸表面的透镜状、皮革纹或木纹等花纹状等任一种, 可根据需要进行选择。优选用于本发明的花纹形状是皮革纹、木纹、发丝纹等图案花纹。为了使花纹状表面浮现出来, 优选使花纹状模具表面的凹凸一方为镜面, 另一方为消光面。或者, 使花纹状表面的凹凸适当细碎, 使凹凸一方为镜面, 另一方为消光状, 本发明中还包括用添加有薄铝片等的合成树脂成型, 获得所谓金属色调的外观。

透镜状为微细的菲涅耳透镜、微细的双凸透镜等平板状透镜。微细的透镜状模具中, 绝热层大致为一定厚度, 而改变金属层上透镜状厚度的场合下, 将金属层薄壁部分的厚度作为本发明中所述的金属层厚度, 相反, 金属层大致为一定厚度, 而改变绝热层上透镜状厚度的场合下, 将绝热层薄壁部分的厚度作为本发明中所述的绝热层厚度。

绝热层厚度和金属的优选厚度, 随着镜面状、消光状、花纹状的任一种模具表面的不同而不同, 而且, 随着注塑成型、吹塑成型任一种成型方法的不同而不同。各成型方法中, 优选的绝热层厚度和优选的金属层厚度详细示出如下。

用注塑成型法成型为镜面状或消光状成型制品的场合下, 优选地, 绝热层厚度为 0.1 mm ~ 0.4 mm, 金属层厚度为绝热层厚度的 1/3 以下, 且为 0.001 ~ 0.07 mm, 更优选地, 绝热层厚度为 0.12 mm ~ 0.3 mm, 金属层厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5, 且为 0.002 ~ 0.06 mm。

用注塑成型法成型为花纹状成型制品的场合下, 优选地, 绝热层厚度为 0.1 mm ~ 0.4 mm, 金属层凸部的厚度为绝热层厚度的 1/3 以下,

且为 0.01 ~ 0.07 mm，花纹状凹部的深度为 0.005 ~ 0.06 mm，更优选地，绝热层厚度为 0.12 mm ~ 0.3 mm，金属层凸部的厚度为绝热层厚度的 1/5 以下，且为 0.01 ~ 0.06 mm，花纹状凹部的深度为 0.005 ~ 0.04 mm。凹部的深度过大，则凹部与凸部的模具表面再现性产生很大的差别，影响成型制品的拔模斜度。凹部深度过小，则花纹状的效果减小。

用吹塑成型法成型为镜面状或消光状成型制品的场合下，优选地，绝热层厚度为 0.2 mm ~ 0.5 mm，金属层厚度为绝热层厚度的 1/3 以下，且为 0.002 ~ 0.1 mm，更优选地，绝热层厚度为 0.3 mm ~ 0.5 mm，金属层厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5，且为 0.004 ~ 0.06 mm。

用吹塑成型法成型为花纹状成型制品的场合下，优选地，绝热层厚度为 0.2 mm ~ 0.5 mm，金属层凸部的厚度为绝热层厚度的 1/3 以下，且为 0.01 ~ 0.1 mm，花纹状凹部的深度为 0.005 ~ 0.09 mm，更优选地，绝热层厚度为 0.3 mm ~ 0.5 mm，金属层凸部的厚度为绝热层厚度的 1/100 ~ 1/5，且为 0.01 ~ 0.08 mm，花纹状凹部的深度为 0.005 ~ 0.07 mm。

本发明中，金属层表面具有花纹状凹凸的场合下，之所以将金属层的厚壁部位（一般为金属层的凸部厚度）的金属厚度作为本发明成型方法中的绝热层被覆模具的金属层厚度，是为了使凸部的模具表面再现性优良，成型制品整体的显著的熔接线等减少。

金属层优选为均一厚度，厚度的偏差优选低于 $\pm 20\%$ ，更优选低于 $\pm 10\%$ 。金属层表面为花纹状凹凸的场合下，凸部的金属层或者凹部的金属层分别优选为均一厚度，各自的厚度偏差优选低于 $\pm 20\%$ ，更优选低于 $\pm 10\%$ 。金属层厚度的偏差大，则金属层厚度大的部分，其模具表面再现性差，模具表面再现性好的部分与差的部分很容易出现在同一个成型制品的表面上。

本发明涉及使成型制品的模具表面再现性和成型周期时间均很理想的成型方法，但为了保持成型周期时间短，优选将主模具温度设定在较低温度进行成型。本发明中，优选将主模具温度设定在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、且低于（合成树脂软化温度 - $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）的温度下进行成型，更优选地，在低于（合成树脂软化温度 - $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）的温度下进行成型。此处所述的

主模具温度为与绝热层接触部分的主模具在成型时的温度。主模具温度等于或高于该温度，则模具内的必要冷却时间变长，因此成型周期时间长，成型效率降低。如果主模具温度为超过 100℃ 的高温，模具表面的再现性当然很好，但对成型效率不利。主模具温度优选为 20℃ ~ 90℃，更优选为 25℃ ~ 80℃。主模具温度低于 15℃，则模具表面上易发生结露等现象。此处所述的软化温度为成型制品整体出现变形问题的软化温度，含有玻璃纤维等添加物的场合下，为含该添加物的合成树脂整体的软化温度（计算下述的积分值（秒·℃）时与软化温度不同）。

本发明中选择被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下的成型条件。换句话说，在合成树脂与模具表面接触 5 秒之内，如果模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度，则模具表面再现性优良，从成型周期时间观点考虑，5 秒之后优选使模具表面温度降低。而且，本发明的注塑成型方法中，优选的成型条件是，在合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至（合成树脂软化温度 - 10℃）以下，更优选模具表面温度降低至（合成树脂软化温度 - 20℃）以下。这可通过适当选择绝热层与金属层的各层厚度、树脂温度、模具温度得到满足。注塑成型中成型制品的模具表面再现性是在合成树脂与模具表面接触 5 秒以内的问题，标准的注塑成型中在 3 秒以内、最标准的注塑成型中在 2 秒以内，只有在这几秒之内模具表面温度高，如果等于或高于合成树脂软化温度，则从成型周期时间观点考虑，几秒之后优选使模具表面快速冷却。因此，本发明中特别优选的条件是，在合成树脂与模具表面接触 2 秒之后，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。在合成树脂与模具表面接触约 20 秒之内，如果模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度，则模具表面再现性当然很好，但成型周期时间长，不能经济地使用。

用绝热层被覆金属制主模具的表面，被注射的加热树脂与该表面接触时，模具表面受到树脂的热量而升温。绝热层的导热率越小，而且绝热层越厚，模具表面温度越高。

本发明的成型方法使用这样一种绝热层被覆模具，在构成金属制主模具型腔的型腔壁上存在着由耐热性聚合物形成的绝热层，绝热层上存

在着与其密合的金属层，成型条件为：被成型的加热合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（ ΔH ）为 2 秒·℃ 以上，和 / 或，在模具表面温度等于或高于（合成树脂软化温度 - 10℃）期间，{模具表面温度 - （合成树脂软化温度 - 10℃）} 之值的积分值（ Δh ）为 10 秒·℃ 以上。模具表面温度为接触被成型的加热合成树脂的界面温度，模具表面温度与树脂表面温度大致相等。本发明中，模具表面温度与树脂表面温度具有相同的意义。加热可塑化的合成树脂与冷却的模具接触时，热量被热容大的金属层夺去，模具表面温度一旦降低，立即升温到合成树脂软化温度以上，然后再降低。我们发现，模具表面处于合成树脂软化温度以上的时间以及比软化温度高多少这两个因素对成型时模具表面的再现性影响很大，至此完成本发明。即，本发明中，被成型的加热合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，积分值（ ΔH ）为 2 秒·℃ 以上，和 / 或积分值（ Δh ）为 10 秒·℃ 以上，在此成型条件下进行成型，则模具表面再现性优良。该积分值在模具表面温度随时间变化的曲线图中，相当于被该曲线与合成树脂软化温度线包围着的面积，或者相当于被该曲线与（合成树脂软化温度 - 10℃）线包围的面积。

对于注塑成型，优选的积分值（ ΔH ）为 2 秒·℃ ~ 50 秒·℃，更优选为 5 秒·℃ ~ 40 秒·℃，特别优选为 7 秒·℃ ~ 40 秒·℃，最优选 8 秒·℃ ~ 40 秒·℃。优选的积分值（ Δh ）为 10 秒·℃ ~ 100 秒·℃，更优选为 12 秒·℃ ~ 70 秒·℃，特别优选为 15 秒·℃ ~ 70 秒·℃，最优选 20 秒·℃ ~ 70 秒·℃。

吹塑成型与注塑成型相比，由于合成树脂对模具表面的压力低，而且与模具表面接触后至加压的时间长，因此必要的积分值大。对于吹塑成型，优选的积分值（ ΔH ）为 10 秒·℃ 以上，更优选为 20 秒·℃ 以上，优选的积分值（ Δh ）为 20 秒·℃ 以上，更优选为 30 秒·℃ 以上。

在金属层表面为有凹凸花纹状的情况下，采用金属层厚度大的部分（一般凸部厚）的积分值。

积分值的上限，从成型周期时间等观点考虑，注塑成型中积分值（ Δ

H) 优选 50 秒·℃ 以下, 更优选 40 秒·℃ 以下, 另一方面, 积分值 (Δh) 优选 100 秒·℃ 以下, 更优选 70 秒·℃ 以下。

吹塑成型中, 积分值 (ΔH) 优选 200 秒·℃ 以下, 更优选 100 秒·℃ 以下, 积分值 (Δh) 优选 400 秒·℃ 以下, 更优选 300 秒·℃ 以下。

5 本发明中, 从成型周期时间的观点考虑, 优选在可获得实用的模具表面再现性的范围内, 选择积分值小的成型条件和模具结构。

计算积分值 (ΔH) 和积分值 (Δh) 时采用的合成树脂软化温度为合成树脂容易发生变形的温度。对于合成树脂中添加的添加物为如橡胶等在成型时易发生变形的、溶解于有机物或合成树脂中的物质, 在这种场合下, 为含有这些添加物的合成树脂整体的软化温度。另一方面, 10 对于添加有玻璃纤维、晶须、碳纤维等纤维、碳酸钙等无机粉末等那些在成型时在合成树脂中不发生变形的填充材料的合成树脂, 为除去这些无机填充材料的基底合成树脂的软化温度。使含有在成型时在合成树脂中不发生变形的填充材料的合成树脂进行成型, 在这种场合下, 为了使 15 模具表面再现性优良, 优选成型制品表面被覆基底合成树脂, 优选成型制品表面基本上不露出无机填充材料的状态。因此, 在成型时, 树脂与模具表面接触时, 基底合成树脂必须穿过存在于成型制品表面附近的无机填充材料的间隙到达模具表面, 基底树脂的流动性直接关系到模具表面再现性。因此, 对于添加有成型时在合成树脂中不发生变形的填充材料 20 的合成树脂, 计算其积分值时的软化温度以基底树脂软化温度表示 (设定模具温度时使用的软化温度为成型制品整体出现变形问题、含有添加物的树脂整体的软化温度)。软化温度对非结晶性树脂来说以维卡软化温度 (ASTM D1525) 表示, 对硬质结晶性树脂来说以热变形温度 (ASTM D648 负荷 18.6 kg/cm²) 表示, 对软质结晶性树脂来说 25 以热变形温度 (ASTM D648 负荷 4.6 kg/cm²) 表示。非结晶性树脂为例如聚苯乙烯、橡胶增强聚苯乙烯、聚碳酸酯等, 硬质结晶性树脂为例如聚甲醛、尼龙 6、尼龙 66 等, 软质结晶性树脂为例如各种聚乙烯、聚丙烯等。

而且, 本发明中, 升高的模具表面温度一次降低后立即升温的最高 30 温度优选等于或高于 (合成树脂软化温度 + 20℃)。

本发明中，为了能在积分值 (ΔH) 为 2 秒·℃ 以上，和 / 或，积分值 (Δh) 为 10 秒·℃ 以上的成型条件下成型，选择绝热层和金属层的厚度、合成树脂的种类、树脂温度或模具温度等成型条件。

本发明的目的是使模具表面再现性优良和保持成型周期时间短二者兼容。因此，如果想获得使模具表面再现性优良所必要的模具表面温度变化，即想获得使模具表面再现性优良所必要的积分值 (ΔH)、积分值 (Δh)，使此后的模具表面温度快速降低对缩短成型周期时间是必要的。而且，积分值 (ΔH)、积分值 (Δh) 必须等于或高于可获得模具表面再现性所必要的值，但大幅度地等于或高于该值则没有必要，
10 优选接近必要的最低限的数值。

为了达到这些目的，本发明中优选的成型条件是，在被成型的合成树脂与模具表面接触 5 秒之后，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下、优选降低至 (合成树脂软化温度 - 10℃) 以下、更优选降低至 (合成树脂软化温度 - 20℃) 以下。这是不使成型周期时间增加的限制事项。更优选地，将主模具温度设定在 15℃ ~ 100℃，且低于 (合成树脂软化温度 - 20℃) 的温度，优选设定在 20℃ ~ 90℃，且低于 (合成树脂软化温度 - 20℃) 的温度，特别优选设定在 25℃ ~ 80℃，且低于 (合成树脂软化温度 - 30℃) 的温度，使绝热层厚度为 0.1 mm ~ 0.5 mm，在以上的条件下规定积分值 (ΔH) 和积分值 (Δh) 的范围。
20 围。

注塑成型时或吹塑成型时，模具表面温度的变化可以从合成树脂、主模具、绝热层温度、比热、导热率、密度等计算出来。例如，使用 ABAQUS (美国 Harbbit, Karlson & Sorensen 公司的软件) 和 ADINA 和 ADINAT (马萨诸塞工科大学开发的软件) 等，可采用非线性有限
25 元素法用非恒定导热解析计算出来。本发明的积分值 (ΔH) 和积分值 (Δh) 为由模具表面温度的变化计算出的值。该计算值不考虑注塑成型中合成树脂的剪切发热和各层之间的界面膜导热系数。本发明的图中示出的模具表面温度变化在上述条件下用 ABAQUS 计算出的数值。

本发明的金属层可以采用各种方法来被覆，优选采用镀敷。此处所
30 述的镀敷为化学镀 (无电解镀) 和电镀。本发明中优选经历如下几个工

序进行镀敷。即，首先使绝热层表面形成微细凹凸，接着进行化学镀。

预处理→化学腐蚀（用强氧化剂的强酸溶液等进行化学蚀刻：使表面形成适当的微细凹凸状）→中和→敏感性处理（使合成树脂表面吸附有还原能力的金属盐，使之有活化效果）→活化处理（将有催化作用的铂等贵金属沉淀到树脂表面）→化学镀（化学镀镍、化学镀铜等）→电镀（电镀镍、电镀铜、电镀铬等）。

为了增大绝热层与镀层的密合力，最优选使用的方法是，在绝热层的至少形成最外层的绝热材料中，添加入碳酸钙、氧化硅、氧化钛、碳酸钡、硫酸钡、氧化铝等无机物、各种聚合物等有机物的微粉末等微粉末状蚀刻助剂，采用化学腐蚀溶出该粉末，使表面形成适度的微细凹凸状，然后进行镀敷。微粉末状蚀刻助剂优选在绝热材料中添加 1 ~ 30 重量% 左右。

以下详细描述优选用于本发明的化学镀镍。

化学镀是用还原剂将金属离子还原成金属而析出的方法。一般地，化学镀必须满足以下条件。可以举出（1）还原剂在调整镀液的状态下稳定，不发生自分解。（2）还原反应后的生成物不出现沉淀。（3）可通过 pH、溶液温度控制析出速度，等。化学镀镍中，还原剂中使用次磷酸钠、氢氧化硼酸等，特别优选使用次磷酸钠。为了满足上述条件，在化学镀液中加入主成分（金属盐、还原剂）以外的辅助成分（pH 调节剂、缓冲剂、促进剂、稳定剂等）。作为还原剂的次磷酸钠可与各种辅助成分同时使用，结果，形成的镍镀层中含有磷。

本发明中与绝热层密合的优选的化学镀镍层中含有磷 1 重量% ~ 5 重量%，更优选含有 2 重量% ~ 5 重量%。该化学镀镍层的厚度为一般称作底涂层那样的薄层，优选 0.1 ~ 5 μm ，更优选 0.2 ~ 2 μm 左右。本发明中所用的绝热层被覆模具中，必须使化学镀镍层与绝热层牢固地密合，因此，在化学镀镍的初期，最优选通过降低镀液的温度，调节 pH 值来放慢镀敷速度，生成小粒径的镀粒子，使镀粒子深入绝热层表面的微细凹凸的内部。形成一定厚度的镀层之后，提高镀敷速度，进行高效率的镀敷。其结果，形成的与绝热层接触的的化学镀镍层中含有磷 1 重量% ~ 5 重量%，可在该镀层上形成电解镍镀层、电解铬镀层、含磷 5 ~

14 重量%的化学镍镀层、电解铜镀层等。在绝热层表面上直接进行高含磷量的化学镀镍，特别是含磷8重量%以上的化学镀镍时，一般生成的镍粒子变大，镀层的密合力降低。

以下详细地说明在本发明中作为绝热层最适用的聚酰亚胺层表面上的金属镀敷。聚酰亚胺表面上的金属镀敷首先进行聚酰亚胺表面处理。该方法如美国专利 No. 4,775,449 号和美国专利 No. 4,842,946 号说明书等中所示，一般用碱等处理聚酰亚胺表面。即，聚酰亚胺的碱性弱，使表面活化。但是，由于绝热层表面的金属层在合成树脂成型中会受到剧烈的冷热交替冲击，必须具有只耐受这种剧烈的冷热交替冲击的充分的密合强度。我们进行了各种探讨，结果发现，在聚酰亚胺表层上被覆添加有碳酸钙、氧化钛、氧化铝等微粉末状蚀刻助剂的聚酰亚胺，用强氧化剂的强酸溶液蚀刻其表面，溶出表层中存在的碳酸钙、氧化钛、氧化铝等微粉末和部分聚酰亚胺，使聚酰亚胺层表面形成适度的微细凹凸状，接着，经过中和、敏感性处理、活性处理，进行化学镀镍，这种方法是本发明中优选使用的方法。微粉末也可以使用交联的橡胶微粉末、难溶性聚合物微粉末等有机物。

以下更详细地示出优选用于本发明的镀敷具体实例。本发明中最优选的方法是，将平均粒径为 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右的微细碳酸钙、氧化钛、氧化铝等微粉末，按 $1 \sim 30$ 重量%、优选 $5 \sim 25$ 重量%添加到聚酰亚胺中，与聚酰亚胺充分混炼，将混合的聚酰亚胺作为最外层。该场合下，整个聚酰亚胺层可以是混合的聚酰亚胺，也可以只有最外层是混合的聚酰亚胺。这些微粉末易凝聚，与聚酰亚胺先质溶液充分混炼使其完全分散，将其涂布到模具表面上，加热使其形成聚酰亚胺。接着，用含铬酸、硫酸、磷酸等的强酸溶液对该聚酰亚胺表面进行蚀刻处理，使处于表层中的微粉末与部分聚酰亚胺溶解出来，使聚酰亚胺表面形成适度的微细凹凸，接着经过中和、敏感性处理、活性处理，将次磷酸钠等作为还原剂进行化学镀镍。化学镀镍在低温、弱碱性的状态下低速地进行，使生成的镍粒子小，使镍粒子均匀地深入到聚酰亚胺层表面微细凹凸的内部来进行镀镍，由此显著地提高密合力。

一般地，在酸性状态下，提高温度可高效率地进行化学镀镍。将次

磷酸钠用作还原剂，在弱碱状态下，以低温、低速地进行化学镀镍时，镍镀层中的含磷量为 1 重量% ~ 5 重量%。与本发明绝热层接触的化学镍镀层的优选组成为含有 1 重量% ~ 5 重量% 的磷。

5 低温、低速地进行本发明中所述的化学镀镍是以比一般进行的化学镀镍更低的温度、更低的速度进行，优选 $5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度，而且优选每单位时间的速度为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

与绝热层牢固密合的化学镀镍薄层上可以贴附各种电镀层。以下示出该化学镀镍薄层上还可贴附的优选的具体实例。

- (1) 化学镀镍 (含磷 5 ~ 18 重量%)
- 10 (2) 电解镀铬 (硬质镀铬等)
- (3) 电解镀镍 (光泽镀镍、半光泽镀镍、无光泽镀镍等)
- (4) 化学镀铜
- (5) 电解镀铜

15 优选从这些镀层中选择至少 1 层或 2 层以上被覆。例如可优选采用在化学镀镍薄层上进行电解镀铜和 / 或化学镀铜，再在其上进行镍镀敷来提高镀层密合力。

镀层最外层上的硬质、难划伤的镍镀层或硬质铬镀层等优选为 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上，更优选 $1 \sim 50\ \mu\text{m}$ ，特别优选 $2 \sim 30\ \mu\text{m}$ 。

20 成型的合成树脂中，玻璃纤维、晶须、碳酸钙等无机填充材料添加 5 ~ 65 重量% 的场合下，更优选添加 20 重量% ~ 65 重量% 的大量的场合下、特别优选添加 30 ~ 50 重量% 无机填充材料的场合下，模具表面最外层金属层的硬度优选与合成树脂中无机填充材料的硬度为同等程度，或者等于或高于无机填充材料的硬度。这种硬度是相对的，是使二者相互磨擦而不易划伤金属层的那种硬度。玻璃纤维与硬质铬镀层相比
25 较的场合下，可用玻璃纤维磨擦硬质铬镀层来比较。物体的硬度随着材质种类的不同，很难直接用数值进行比较，本发明中以维氏硬度 (HV) 进行比较。维氏硬度 (HV) 是将具有 136 度顶角的金钢石角锥用作刻痕器，用荷重与产生的凹痕的表面积之比值来表示硬度的一种方法，单位以 kg/mm^2 表示。下表示出有代表性的电镀和玻璃的维氏硬度
30 (HV)。

表 3

材质	镀浴及其他	添加剂	硬度 (HV)
电解镀镍	氨基磷酸盐浴	无	200~550
	全氯化物浴	无	230~300
	瓦茨浴	无	100~250
	瓦茨浴	半光泽用光泽剂	400~500
	瓦茨浴	光泽用光泽剂	500~600
化学镀镍	镀层中的 P 含量 3 %	—	500~800
	镀层中的 P 含量 5~6 %	—	500~800
	镀层中的 P 含量 8~9 %	—	500~800
	镀层中的 B 含量 1 %	—	800
	镀层为 Ni-W-P 三元体系	—	600
电解镀铬	萨金特氏浴	—	750~1000
	草酸浴	—	1000~2000
玻璃	—	—	400~650
碱石灰玻璃	—	—	530~580
铝代 硅酸盐玻璃	—	—	640
石英玻璃	—	—	780~800
E 玻璃	—	—	640

化学镀镍（无电解镀镍）的硬度，随着含磷量的不同而不同，随着镀后的热处理的不同而不同。由镀镍的热处理而造成硬度的变化记载于 ISO DIS 4527 等中。

5 作为合成树脂中添加的玻璃纤维多使用的是 E 玻璃，E 玻璃在开发的电器制品用的玻璃中接近无碱性玻璃，其组成为， SiO_2 : 52 ~ 56 重量%、 Al_2O_3 : 12 ~ 16 重量%、 CaO : 16 ~ 25 重量%、 MgO : 0 ~ 6 重量%、 B_2O_3 : 8 ~ 13 重量%、 Na_2O 和 / 或 K_2O : 0 ~ 3 重量%。使大量含有这种玻璃的合成树脂成型的场合下，模具的最外层金属层的硬度优选与这种玻璃的硬度相同或等于或高于玻璃硬度。

10 本发明中所述的金属层的硬度与合成树脂中无机填充材料的硬度相同或等于或高于其硬度，是指金属层的维氏硬度大于合成树脂中无机填充材料的（维氏硬度 - 100）之值，优选金属层的维氏硬度大于无机填充材料的维氏硬度，更优选金属层的维氏硬度大于无机填充材料的（维氏硬度 + 50）之值。

15 本发明优选使用的这些金属镀层以微细凹凸界面与绝热层密合。因此，镀层与绝热层的界面处于镀层与绝热层相互进入的状态。这种场合下，本发明中所述的金属层的厚度采用金属占 50 体积%以上部分的厚度，绝热层厚度采用绝热材料超过 50 体积%部分的厚度。

本发明的金属层表面可以为镜面状、消光状、花纹状、透镜状等。

20 使镀敷形成的金属层表面形成花纹状的方法，可以采用各种方法。优选使用蚀刻法。最优选使用蚀刻法。模具最外层的金属如果被电解镀镍、电解镀铜、化学镀镍等的酸溶液等蚀刻，则可以采用与使一般金属模具形成花纹的蚀刻法相同的方法来形成花纹。即，优选使用的方法是用紫外线固化树脂将金属层表面花纹状地遮蔽，接着用酸蚀刻剂形成
25 花纹。金属层为镍镀层的场合下，含磷量等于或高于 8 重量%的化学镍镀层难以用酸蚀刻，含磷量小于 8 重量%的化学镍镀层易被蚀刻。

Plating and Surface Finishing, 79, No. 3, P. 29 - 33 (1992) 等中示出化学镍镀层的含磷量和耐酸性，含磷量越高，耐酸性越好。上述文献的表 1 中，含磷量为 10 ~ 12 重量%时耐酸性良好，为 7 ~ 9 重量%
30 时一般，为 1 ~ 4 重量%时差。在镍磷合金的状态图中，含磷量为 0 ~

4.5 重量% 的是 β 相, 为 11 ~ 15 重量% 的是 γ 相, 为 4.5 ~ 11 重量% 的是 γ 相和 β 相的混合物. γ 相对酸的耐腐蚀性优良, 在一般称为高含磷量的 8 重量% 以上时, 耐腐蚀性大.

5 电解镍电镀中, 组成不同, 蚀刻性不同, 含磷量高的镍镀层很难用酸蚀刻. 蚀刻形成的花纹深度, 根据蚀刻时间的调节、易被蚀刻的金属层和难以蚀刻的金属层的组合等来调节. 而且, 形成花纹之后, 金属层最外层上优选使用薄的耐腐蚀性优良金属层和 / 或硬度大的金属层, 即含磷量高的化学镍镀层或电解硬质铬镀层等.

10 使模具表面形成菲涅耳透镜或双凸透镜状的方法可以考虑各种方法, 优选使用如下方法等.

优选使用的方法为: (a) 用工作机械将镀敷形成的金属层切削和 / 或研磨成透镜状的方法、(b) 用工作机械将绝热层切削成透镜状, 在该透镜状表面上进行镀敷, 接着再用工作机械切削和 / 或研磨该表面的方法、(c) 使用预先形成的透镜模型, 用电铸加工法在其表面上被
15 覆金属层, 剥离该金属层, 制成透镜表面的金属薄层, 将其贴到绝热层上的方法等. 用 (a) 和 (c) 方法制成的模具, 其绝热层的厚度基本一定, 金属层的厚度随着透镜的形状而改变, 另一方面, 用 (b) 方法制成的模具, 其绝热层的厚度随着透镜的形状而改变, 金属层的厚度基本一定. 本发明中包括这两类模具. 绝热层厚度变动的场合下, 将薄壁
20 部分的绝热层厚度作为绝热层厚度.

用本发明所述的绝热层被覆模具成型出来的透镜, 可充分再现模具型腔的锐角部分, 获得优良的透镜. 即, 用过去的模具成型出有模具型腔锐角部分的透镜时, 合成树脂不能完全进入到模具型腔的锐角部位, 为了成型出充分再现角部的优良的透镜, 必须设定极高的模具温度来进
25 行成型. 如果模具温度提高, 则具有成型周期时间长、生产率降低的缺点. 本发明中将成型周期时间限于很微小的增大, 可获得充分再现角部的优良的透镜.

即使在获得具有微细凹凸状表面的高散射率的散射性成型制品的场合也具有同样的问题, 充分再现模具表面微细凹凸的成型制品用过去的
30 模具很难成型. 用本发明模具可获得充分再现模具表面凹凸的高散射性

成型制品，特别是对使透明的合成树脂注塑成型而成型为高透过、高散射板等是最优选的成型方法。近年来，液晶显示装置的背照光要求性能优良的高透过、高散射板。即，要求总光线透过率大、平行光线透过率小的高透过、高散射板。过去这些高透过、高散射板所使用的板是在甲基丙烯酸树脂等透明树脂中分散碳酸钙、硫酸钡等的折射率与该透明合成树脂不同的微粉末，从而使入射光线分散。但是，这些微粉末吸收入射光线，难以获得高透过、高散射板。本发明中使用模具表面上与该模具表面平行的面极少，即，形成凹凸尖锐的微细凹凸表面的本发明模具，采用本发明所示的成型方法制成充分再现该模具表面的微细凹凸表面的成型制品，获得可使入射光在成型制品表面上充分散射的成型制品。其结果认为，即使合成树脂中添加的微粉末的添加量少，或者不添加，也可获得平行光线透过率很小的高透过、高散射板。该成型制品是这样一种高透过、高散射板，按 ASTM-D1003 测定的总光线透过率 T (%)、散射光线透过率 D (%)、平行光线透过率 P (%) 的关系为：

$$T = D + P$$

$$P < 0.045T$$

这是本发明成型方法中优选的使用方法之一。

以下示出本发明成型方法的优选使用方法的其他实例。本发明也可良好地用于成型有熔接线的家电、办公设备等消光状外观的外壳等制品，也就是说，这些成型制品要求具有与上述具有高散射率的高透过、高散射板完全相反的效果。使这种成型制品成型的模具，优选使用本发明所述的绝热层被覆模具，其金属层表面或部分金属层表面经过多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理形成消光状表面。更优选的模具是具有模具表面金属层的硬度小于其内侧金属层和 / 或蚀刻性大于其内侧金属层的至少 2 层金属层，经过多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理形成消光状表面。特别地，优选使用的模具是模具表面金属层的蚀刻速度更优选为其内侧金属层蚀刻速度的 2 倍以上，上述金属层经过多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理形成消光状表面。优选使用具有这种消光状表面的模具，以下更详细地说明其制法。

使过去构成普通模具型腔的模具表面形成消光状的方法，主要采用

的方法是用一般的喷砂法使模具表面粗糙。为了使绝热层被覆模具的绝热层表面粗糙而形成消光状，首先考虑喷砂法。将绝热层被覆模具的绝热层表面或者将绝热层表面的金属层喷砂处理成消光状，用橡胶增强聚苯乙烯等进行注塑成型时，认为尽管模具表面为均匀的消光状，但被成型
5 型的合成树脂注塑制品不是均匀的消光状，而且极易被指甲等划伤。也就是说，形成的成型制品显著出现不良现象，虽然没有了不整齐的熔接线凹陷，但注塑制品易被划伤，而且成型制品的一般部分与熔接部分和 / 或一般部分与树脂流动的端部易成为不均匀的消光面。本发明提供的方法能解决使用这些具有消光状表面的绝热层被覆模具成型的成型制
10 品上出现的固有问题。即，本发明提供这样一种成型方法，该方法可以降低显眼的熔接线、形成均匀的消光表面、改善耐擦伤性等，成型周期时间不会大幅度延长、经济地成型出优良外观的合成树脂成型制品。

绝热层表面的金属层，特别优选模具型腔侧表面金属层的硬度小于其内侧金属层和 / 或蚀刻性大于其内侧金属层的具有 2 层以上的金属
15 层。该金属层多于 2 层的场合下，模具型腔侧的表面金属层的厚度优选为金属层总厚度的 1/2 以上。为了将金属层多级喷砂处理成消光状，表面金属层的维氏硬度值优选小于其内侧金属层的（维氏硬度 - 50）之值。即，优选用喷砂处理易出现凹凸的金属来形成表面金属层。物体的硬度随着材质种类的不同，很难直接用数值进行比较，本发明中以维氏
20 硬度（HV）进行比较。维氏硬度（HV）是将具有 136 度顶角的金剛石角锥用作刻痕器，用荷重与产生的凹痕的表面积之比值来表示硬度的一种方法，单位以 kg/mm^2 表示。此处所述的喷砂处理是使普通模具表面形成消光状的喷砂处理，将各种粒径、各种形状的金剛砂、玻璃等无机物粒子与加压气体一起喷到模具表面上，从而使模具表面形成消光
25 状，多级喷砂处理是将粒径、形状、材质等互不相同的粒子进行 2 次以上的喷砂处理。优选将有棱角的粒子的喷砂处理与球形粒子的喷砂处理等组合进行。本发明的多级喷砂处理是实施经过 2 次以上，优选 3 ~ 6 次不同的喷砂处理。该场合下，没有必要在 3 ~ 6 次喷砂处理中进行完全不同的处理。例如，可以重复进行 A 处理和 B 处理两种操作。采用一
30 级喷砂处理难以获得本发明要求的消光表面。化学镀镍（无电解镀镍）

的硬度随着含磷量的不同而不同，随着镀后的热处理的不同而不同。镀镍的热处理形成的硬度的变化记载于 ISO DIS 4527 等中。

本发明中所述的多级蚀刻为经过 2 级以上、优选 3 ~ 10 级、更优选 4 ~ 8 级的重复操作进行蚀刻处理。采用一级蚀刻处理难以获得本发明要求的消光表面。对金属层表面采用多级蚀刻处理形成消光状的情况下，模具表面金属层的蚀刻速度优选为其内侧金属层蚀刻速度的 2 倍以上，更优选为 3 倍以上，特别优选为 5 倍以上。

金属层的金属如果被电解镀镍、电解镀铜、化学镀镍等一般蚀刻液蚀刻，则可以采用与使一般金属模具形成花纹的蚀刻法相同的蚀刻法。即，用紫外线固化树脂部分地遮蔽金属层表面，接着用氯化亚铁溶液或酸溶液进行蚀刻处理。重复进行这种遮蔽和蚀刻操作，使表面金属层形成消光状。

金属层为镍镀层的情况下，含磷量等于或高于 8 重量% 的化学镍镀层很难被蚀刻，含磷量低于 8 重量% 的化学镍镀层易被蚀刻。本发明金属层的内侧金属层优选耐蚀性优良的含磷量高的镍。表面金属层优选含磷量为 3 重量% ~ 8 重量% 的镍。电解镀镍的蚀刻性也随着组成的不同而不同，随着含硫量或含磷量的不同而不同。含磷量高，则耐蚀性优良。

所进行的本发明中所述的多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理中，包括将喷砂处理与蚀刻处理并用的合计 2 次以上的处理。该场合下，优选进行合计 3 次以上的处理。最优选采用将一级或多级喷砂处理与多级蚀刻处理组合的方法。

用该模具成型的橡胶增强聚苯乙烯等合成树脂注塑制品的消光面优选具有耐擦伤性的良好的微细凹凸表面，该表面用 2B 以下硬度、优选 B 以下硬度的铅笔进行铅笔划痕试验没有显著划痕。铅笔划痕试验按 JIS K 5401 测定。显著划痕是用肉眼容易辨认的划痕。

使用绝热层被覆模具进行成型的情况下，在模具表面上还未形成固化层的状态下，可能需要施加使型腔壁的合成树脂再现模具表面所必须的压力。绝热层被覆模具的模具表面为微细凹凸状的消光状时，未形成固化层的合成树脂充分流入模具表面微细凹凸的凹部深处，充分再现模具表面。模具表面微细凹凸的凹部为锐角也可被充分再现。其结果，用

绝热层被覆模具成型的消光状成型制品，其表面微细凹凸的凸部为锐角，该成型制品被指甲等接触，则表面凹凸的锐角部位易损伤而破损。我们发现，使用本发明的进行多级蚀刻和/或多级喷砂的绝热层被覆模具，模具最外层金属层的微细凹凸的凹部为钝角，合成树脂充分进入微
5 细凹凸的凹部深处，获得具有很难划伤的凹凸表面的成型制品。即，为了制造金属层表面微细凹凸的凹部底部为钝角的模具，优选采用多级蚀刻和/或多级喷砂来形成消光状，最优选将该消光状表面的形成方法与本发明的绝热层被覆模具组合使用，至此完成本发明。

本发明中，优选使用注塑成型法或吹塑成型法。

10 注塑成型中，根据被注射的合成树脂温度、主模具温度、注射压力、合成树脂在模具内的流动速度等的不同，模具表面再现性不同。本发明的方法在合成树脂在模具内的平均流动速度为 20 ~ 300 mm/秒的场合下效果显著，因此优选使用。更优选以 30 ~ 200 mm/秒的低速注射来良好地成型。模具内流动速度越小，模具表面再现性一般越差，本发明
15 在模具表面再现性一般差的低速注塑成型时效果显著，因此特别优选使用。注射压缩成型或气体辅助注塑成型等一般为低速注塑成型。模具内平均速度一般是采用型腔浇口至流动尽头的树脂流动距离与合成树脂在模具内的流动时间之比计算出来的，本发明中也采用该值。本发明在低速注射的场合下效果显著，但并不限于低速注塑成型，也可以用于
20 一般的高压注塑成型中。

吹塑成型中，根据被吹塑的合成树脂温度、主模具温度、吹塑成型压力、从被吹塑的型坯与模具表面接触开始至吹塑成型压力充分施加到成型制品内表面的时间等，模具表面的再现性不同。本发明中的成型条件，从被吹塑的型坯与模具表面接触开始至吹塑成型压力充分施加到成
25 型制品内表面的时间优选为 1 ~ 10 秒，更优选为 2 ~ 8 秒，特别优选为 2 ~ 5 秒。特别地，本发明中，在合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度的状态下，如果增加吹塑成型压力，则模具表面的再现性更好，特别优选在接触 5 秒之内增加吹塑成型压力。

30 用附图说明本发明。

图 1 - 图 27 示出根据模具表面温度的变化等计算出的结果。如上所述, 模具表面温度的变化可使用 ABAQUS 等软件, 采用非恒定导热解析来计算。以下更详细地叙述计算方法。对于树脂制品的壁厚来说, 镍层和聚酰亚胺层的厚度相当小, 因此可将导热现象看作是一维导热问题。稳定状态下, 基本控制方程式以下式表示。

$$k(d^2T/dx^2) = 0$$

此处, k 为物质的导热率, T 为温度, x 为位置。

而且, 热通量根据傅里叶法则以下式表示。

$$q = -k(dT/dx)$$

10 此处, q 为热通量。使用有限元素法, 用矩阵表示联立方程式, 则由这些公式得出下式。

$$[K]\{T\} = \{F\}$$

此处, $[K]$ 为导热矩阵, $\{T\}$ 为整体的节点温度矢量, $\{F\}$ 为热通量矢量。导热矩阵 $[K]$ 与热通量矢量 $\{F\}$ 如果是已知的, 则可以解出联立方程式,

15 求出节点温度。

实际计算可采用市售的通用的结构解析软件来进行计算。此处用 ABAQUS 进行计算。该计算中, 合成树脂与金属层之间的界面导热以及主模具内的导热影响极小, 忽略不计。

20 用于本发明成型时模具表面温度变化的 CAE 计算的导热率和比热的值, 使用实测值和各种文献中列出的值。即, 对于聚酰亚胺, 采用实施例中作为绝热层使用的聚酰亚胺的实测值。对于聚苯乙烯, 导热率采用 H. Lobo and R. Newman: 《SPE ANTEC '90》, p.862 中报导的值, 比热采用 J. Brandrup, E. H. Immergut 编写的《聚合物手册》(John Wiley & Sons 发行) 中记载的值。对于聚甲醛, 采用桥本寿正著的《高
25 分子的热扩散率·比热容量·导热率数据手册 1994》(株) ユーテス刊物中记载的值。导热率等在严格的测定下, 根据温度和压力等测定条件而不同, 本发明中考虑温度的影响, 但不考虑压力的影响。《成型加工》Vol. 8 (2), 92 (1996)、《SPE, ANTEC '90》, p.862 (1990)、
30 《成型加工'90》, 139 (1990) 等中报导了聚合物的导热率与测定压力的关系, 根据测定方法而不同, 由于不甚明了, 因此使用大气压下的

导热率等。采用的密度分别为，聚苯乙烯 884 kg/m^3 ，聚甲醛 1420 kg/m^3 ，聚酰亚胺 1420 kg/m^3 。根据环氧树脂及其固化剂的种类的不同，环氧树脂的性能有很大差异，而且，一般添加无机物等添加物来使用的场合很多，因此，单独称作环氧树脂的场合下，分别采用最一般的导热率、比热和密度各值，可以直接使用《机械设计便览》（第3版，平成4年，丸善株式会社发行）中的值。即，环氧树脂的导热率为 $0.3 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ 、比热为 $1.1 \text{ J/g}\cdot\text{k}$ 、密度为 1850 kg/m^3 ，采用的这些数值与温度和压力无关。陶瓷、镍、钢的各值摘自日本化学会编的《化学便览、基础编》（丸善株式会社）。陶瓷的导热率采用 $2.1 \text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 、比热采用 $454 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ 、密度采用 5700 kg/m^3 。

而且，本发明的模具表面温度变化的 CAE 计算中，不考虑成型时的树脂剪切发热。图 30 中示出用 CAE 计算出的橡胶增强聚苯乙烯在注塑成型时因剪切发热引起树脂的温度上升，从而表示出树脂截面的温度分布。CAE 计算的条件为，树脂为旭化成制 POLYSTYLENE 492，树脂温度为 240°C ，模具温度为 50°C ，模具为钢制，模具型腔厚度为 2 mm ，从边浇口至流动尽头的流动距离为 290 mm ，模具型腔的树脂流动时间为 0.4 秒 （注射速度为 725 mm/秒 ）和 1.0 秒 （注射速度为 290 mm/秒 ）。图 30 中示出树脂填充到模具型腔内之后，距离浇口 25 mm 处和 145 mm 处的树脂截面的温度分布。在注射速度为 725 mm/秒 的高速注射场合下，剪切发热量大，树脂升温快，注射速度越低，发热量越少，注射速度为 290 mm/秒 时发热少。本发明特别优选使用的、注射速度为 $20 \sim 300 \text{ mm/秒}$ 的低速注射场合下，剪切发热的因素变小，剪切发热不计在内。

图 28 和图 29 中示出本发明中使用的各树脂的导热率（ λ ）和比热（ C_p ）与温度的依赖关系，本发明所述的 CAE 计算中采用这些图中所示的导热率和比热的值。

图 1、图 2 和图 3 中示出在钢制主模具的温度为 50°C 、橡胶增强聚苯乙烯（图中以 HIPS 表示）的温度为 240°C 的条件下进行注塑成型时，模具表面附近的温度分布变化的计算值。

图中各曲线的数值表示从被加热的合成树脂与被冷却的模具表面接

触开始的时间(秒)。被加热的合成树脂与模具表面接触,被快速冷却(图1)。以绝热层被覆主模具表面时,模具表面受到来自被加热的合成树脂的热量而升温。如图所示,以0.1 mm和0.3 mm绝热层(聚酰亚胺)被覆模具表面时(图2和图3),与合成树脂(橡胶增强聚苯乙烯)接触的绝热层的表面温度上升很多,温度降低的速度也减小。

图4示出被加热的合成树脂(橡胶增强聚苯乙烯)与在钢制主模具的模具表面上被覆各种厚度聚酰亚胺(图中以PI表示)的模具接触时,模具表面温度随时间的变化(计算值)。随着模具表面上被覆的聚酰亚胺层变厚,模具表面温度的降低显著变慢。

图5示出在各种树脂温度和模具温度下,合成树脂(橡胶增强聚苯乙烯)与在钢制主模具的模具表面上被覆0.2 mm厚聚酰亚胺的模具接触时,模具表面温度随时间的变化(计算值)。合成树脂温度和模具温度降低,则模具表面温度也降低。

图6示出在各种成型制品厚度和模具温度下,合成树脂(橡胶增强聚苯乙烯)与在钢制主模具的模具表面上被覆0.2 mm厚聚酰亚胺的模具接触时,模具表面温度随时间的变化(计算值)。

图7示出使用在钢制主模具的模具表面上被覆聚酰亚胺层、再在其表面上被覆镍层(图中以Ni表示)的模具,作为比较,使用只被覆聚酰亚胺层的模具,将主模具温度设定为50℃,在橡胶增强聚苯乙烯树脂温度为240℃下用该模具注塑成型时,从该树脂与模具最外层接触开始,模具表面温度(为树脂表面与镍表面的界面温度,或为树脂表面与聚酰亚胺表面的界面温度)随时间的变化。图7为使聚酰亚胺层厚度为0.3 mm、镍层厚度为0.02 mm的场合下,树脂表面温度随时间的变化,图中,实线为被覆聚酰亚胺层和镍层的场合,虚线为只被覆聚酰亚胺层的场合。只被覆聚酰亚胺的场合下,树脂表面温度随着时间而降低,与此相反,被覆聚酰亚胺层和镍层的场合下,温度一次大幅度降低后再次上升,随后逐渐降低。这是因为表层的镍的热容大,合成树脂的热量被镍层吸收而降低。因此,镍层的厚度越大,一次降低的温度幅度越大,再次上升的温度也变得越低。如果合成树脂的温度高,则即使热被最外层金属层吸收,也可以充分供给热量。合成树脂的温度显著影响模具表

面的再现性。

图 8 示出使聚酰亚胺层上被覆的镍层厚度进行各种变化的场合下，模具表面温度随时间的变化（计算值）。我们发现，为了使合成树脂成型中的模具表面再现性良好，必须使积分值（ ΔH ）和 / 或（ Δh ）在一定值以上。图 8 中，镍层厚度为 0.05 mm，合成树脂的软化温度为 105℃（图中以线 1 表示）的场合下，以斜线表示的面积 2 为本发明中所示的积分值（ ΔH ）。在低于软化温度（线 1）10℃处画一条线，这条线与模具表面温度曲线包围的面积为积分值（ Δh ）。可以推断，镍层厚度为 0.1 mm 时，一次降低的表面温度再次上升的温度变低，注塑成型时模具表面的再现性变差。镍层厚度为 0.002 mm 的场合下，由于树脂表面温度一次降低迅速恢复的温度高，因此注塑成型时模具表面的再现性好。本发明中必要的成型条件为，加热的合成树脂与模具表面接触后，在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间，（模具表面温度 - 合成树脂软化温度）之值的积分值（ ΔH ）为 2 秒·℃以上，和 / 或，{模具表面温度 - （合成树脂软化温度 - 10℃）}之值的积分值（ Δh ）为 10 秒·℃以上。

该积分值根据模具的构成而不同，还根据合成树脂的种类、成型条件等其他因素而不同。当这些因素朝向以下方向发展时，该积分值增大。

- 合成树脂软化温度降低
- 绝热层变厚
- 金属层变薄
- 合成树脂温度提高
- 模具温度提高
- 成型制品厚度变厚

如果朝向这些方向发展，则积分值增大，从被成型的合成树脂和成型后的成型制品性能、成型周期时间等观点考虑，可选择的范围受到限制，在被限定的范围内选择积分值的大范围。

本发明的积分值综合了这些因素，表示出与模具表面再现性的关系。

图 9 ~ 图 26 示出使钢制主模具的模具表面上被覆的绝热层{聚酰亚胺 (图中以 PI 表示) 或环氧树脂}厚度及其表面上的镍层厚度进行各种变化, 而且, 使成型制品厚度、合成树脂温度、主模具温度进行各种变化来成型的场合下, 模具表面温度随时间变化的曲线图, 以及示出对于
5 各种场合, 在模具表面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, 合成树脂软化温度与 (模具表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 ΔH (秒 · $^{\circ}\text{C}$) (计算值) 之关系的曲线图。这些图中, 各合成树脂软化温度的积分值为本发明中所述的积分值 (ΔH), 比较化温度低 10°C 的温度的积分值相当于本发明中所述的积分值 (Δh)。表 4 和表 5 中归
10 纳示出各种条件, 图中的编号与表 4 和表 5 中所示的编号相同。

表 4

NO.	树脂的种类	成型制品厚度 [mm]	PI 厚度 [mm]	N _i 厚度 [mm]	树脂温度 [℃]	模具温度 [℃]
1	HIPS	2	0.1	0.01	210	30
2	HIPS	2	0.1	0.02	210	30
3	HIPS	2	0.2	0.01	210	30
4	HIPS	2	0.2	0.02	210	30
5	HIPS	2	0.1	0.01	240	30
6	HIPS	2	0.1	0.02	240	30
7	HIPS	2	0.2	0.01	240	30
8	HIPS	2	0.2	0.02	240	30
9	HIPS	2	0.1	0.01	270	30
10	HIPS	2	0.1	0.02	270	30
11	HIPS	2	0.2	0.01	270	30
12	HIPS	2	0.2	0.02	270	30
13	HIPS	2	0.1	0.01	240	40
14	HIPS	2	0.1	0.01	240	50
15	HIPS	2	0.1	0.02	240	40
16	HIPS	2	0.1	0.02	240	50
17	HIPS	2	0.1	0.02	240	70
18	HIPS	2	0.2	0.01	240	50
19	HIPS	2	0.2	0.02	240	50
20	HIPS	2	0.2	0.03	240	30
21	HIPS	2	0.2	0.02	280	50
22	HIPS	2	0.1	0.03	240	50
23	HIPS	2	0.2	0.03	240	50
24	HIPS	2	0.2	0.05	240	50
25	HIPS	2	0.3	0.01	240	50
26	HIPS	2	0.3	0.02	240	50
27	HIPS	2	0.3	0.03	240	50
28	HIPS	2	0.3	0.05	240	50
29	HIPS	2	0.3	0.1	210	50
30	HIPS	2	0.5	0.03	240	50

表 5

NO.	树脂的种类	成型制品厚度 [mm]	PI 厚度 [mm]	N _i 厚度 [mm]	树脂温度 [℃]	模具温度 [℃]
31	HIPS	2	0.1	0.05	240	30
32	HIPS	2	0.1	0.05	270	30
33	HIPS	2	0.2	0.05	240	30
34	HIPS	2	0.2	0.05	270	30
35	HIPS	2	0.1	0.03	240	70
36	HIPS	2	0.2	0.02	240	70
37	HIPS	2	0.2	0.03	240	70
38	HIPS	3	0.2	0.02	240	50
39	HIPS	4	0.2	0.02	240	50
40	HIPS	5	0.2	0.02	240	50
41	POY	2	0.2	0.01	200	60
42	POY	2	0.2	0.02	200	60
43	POY	2	0.2	0.04	200	60
44	POY	2	0.3	0.02	200	60
45	POY	2	0.4	0.02	200	60
46	HIPS	2	0.5	0.03	240	70
47	HIPS	2	0.5	0.03	270	50
48	HIPS	3	0.5	0.03	270	70
49	HIPS	2	—	—	240	50
50	HIPS	2	0.1	—	240	50
51	HIPS	2	0.2	—	210	30
52	HIPS	2	0.2	—	210	50
53	HIPS	2	0.2	—	240	30
54	HIPS	2	0.2	—	240	50
55	HIPS	2	0.2	—	270	30
56	HIPS	2	0.2	—	270	50
57	HIPS	2	0.3	—	240	50
58	HIPS	2	1.0	—	240	50
59	HIPS	2	0.3	0.002	240	50
60	HIPS	2	0.3	0.005	240	50
61	HIPS	3	0.2	0.02	240	30
62	HIPS	4	0.2	0.02	240	30
63	HIPS	2	0.5	—	240	50
64	HIPS	2	陶瓷 0.3	—	240	50
65	HIPS	2	陶瓷 0.3	—	240	35
66	HIPS	3	环氧树脂 0.3	0.03	200	40

图 9 ~ 图 22 为对于绝热层为 PI、合成树脂为橡胶增强聚苯乙烯 (HIPS) 的计算值, 图 23 ~ 图 24 为对于绝热层为 PI、合成树脂为具有结晶潜热的聚甲醛 (POM) 的计算值, 图 25 为对于绝热材料为陶瓷 ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$)、合成树脂为 HIPS 的计算值, 图 26 为对于绝热层为环氧树脂、合成树脂为 HIPS 的计算值。

从这些图中可以明确看出在各种层构成的模具、各种成型条件下进行成型时的积分值。即, 本发明中所示的积分值的计算必须用计算机计算, 从图 4 ~ 图 26 中所示的各种数据可容易地读出该积分值的大概值。

图中示出作为绝热层使用聚酰亚胺和环氧树脂, 作为金属层使用镍层, 作为绝热材料使用其他耐热性聚合物, 作为金属使用镍以外的铬等其他金属的场合下, 也可以从图 4 ~ 图 26 所示数据中推测出来。

图 18 ~ 图 21 中示出合成树脂的温度发生变化时, 模具表面温度的变化和积分值的变化。合成树脂温度提高, 则积分值显著增大。即, 绝热层与金属层被合成树脂供给热量而升温, 这一升高的温度和时间使积分值增大, 成型制品的模具表面再现性优良。这与未被覆绝热层的普通金属模具显著不同。即, 普通金属模具如图 1 所示, 合成树脂与被冷却的模具表面接触时, 合成树脂表面层立即被冷却至与模具温度相同。即使升高合成树脂温度也一样, 没有使合成树脂温度提高的效果。用普通模具在升高合成树脂温度而成型时, 具有合成树脂的粘度降低、注射压力被传导至成型制品端部的效果, 成型制品的模具表面再现性有某些改善, 但没有本发明所获得的那种效果, 即, 使模具表面温度在一定时间内上升, 使积分值 ΔH 、积分值 Δh 增大, 由此显著改善模具表面的再现性。本发明中, 提高合成树脂温度进行成型, 具有积分值显著增大的效果, 这一点与使用普通模具的场合完全不同。

本发明中, 随着成型条件不同该效果显著不同, 至少必须指定合成树脂温度和主模具温度。特别地, 树脂温度的效果显著, 在本发明中引入包括该因素的作为参数的积分值 ΔH 、 Δh , 使本发明与公知文献有明显的差异。

图 25 示出作为绝热材料使用陶瓷的场合和使用环氧树脂的场合。介绍作为绝热材料的陶瓷, 但陶瓷的导热率比耐热性聚合物大得多, 作为

绝热材料使用陶瓷的场合下，如图 25 所示，模具表面温度迅速降低，积分值极小，本发明中不能使用陶瓷。

图 26 示出绝热层厚度为 0.5 mm 以上时，很难满足本发明的条件，即，在合成树脂与模具表面接触 5 秒之内，模具表面温度降低至合成树脂软化温度以下。

图 27 示出本发明成型方法中模具表面温度的变化与引用的公知文献 USP 5,388,803 的图 6 中所示的模具表面温度变化的对比。引用文献中，合成树脂与模具表面接触后约 20 秒时，模具表面温度降低至合成树脂的玻璃化转变温度以下，而本发明中，在 5 秒内降低至玻璃化转变温度以下。本发明提供一种成型方法，其中，模具表面温度在 5 秒后降低至合成树脂的玻璃化转变温度以下，由此缩短成型周期时间，经济性优良。

图 31 示出改变树脂温度用橡胶增强聚苯乙烯（STYRON 495 旭化成工业（株）制 商品名）进行注塑成型的场合下成型制品的光泽度。本发明中使用的光泽度根据 JIS K7105，在反射角度 60 度下测定。该光泽度将折射率 1.567 的玻璃表面的镜面光泽度作为 100%，因此合成树脂成型制品的光泽度也可以超过 100%。下文的光泽度采用该测定方法测定。与用无绝热层的普通模具成型的场合相比，用绝热层被覆模具成型的场合下，随着树脂温度不同，成型制品的光泽度变化很大。

图 32 示出使用橡胶增强聚苯乙烯（STYRON 495 旭化成工业（株）制 商品名）的场合下，积分值（ ΔH ）与成型制品光泽度的关系。注塑制品的光泽度根据注塑成型速度而不同，注射速度越小，光泽度越低。注射速度越低，本发明的效果越显著，可以有利地使用。本发明中，在合成树脂在型腔内的流动速度为 20 ~ 300 mm/秒，优选 30 ~ 200 mm/秒的条件下进行成型。图 32 的光泽度为在 50 mm/秒的条件下进行注塑成型的值。如图 32 中注塑制品的例子所示，本发明中，如果积分值（ ΔH ）为 2 秒·℃ 以上，则模具表面再现性好，成型制品光泽度好，如果积分值（ ΔH ）为 5 秒·℃ 以上，则光泽度更好，如果积分值（ ΔH ）为 7 秒·℃ 以上，则光泽度几乎接近 100%。

图 33 示出使用同样的橡胶增强聚苯乙烯（STYRON 495 旭化成

工业(株)制 商品名) 注塑成型的场合下积分值(Δh)与注塑制品光泽度的关系。如果积分值(Δh)为10秒·℃以上,则模具表面再现性好,成型制品光泽度好,如果积分值(Δh)为12秒·℃以上,则光泽度更好,如果积分值(Δh)为15秒·℃以上,则光泽度几乎接近100%。

本发明的目的在于获得如图所示的橡胶增强聚苯乙烯的光泽度为80%以上,优选90%,更优选95%以上的高光泽度成型制品。为了用于成型制品上不进行涂覆、要求外观的用途,就要求这种程度的外观。不言而喻,即使积分值(ΔH)不足2秒·℃,或者积分值(Δh)不足10秒·℃,其光泽度也得到相应改善,但为了获得高光泽成型制品且显著的熔接线极小的成型制品,必须使积分值(ΔH)为2秒·℃以上,和/或积分值(Δh)为10秒·℃以上。我们发现用本发明中所示的积分值(ΔH)、和/或积分值(Δh)可规定成型制品的光泽度,至此完成本发明。如果使绝热层厚度增加,可得到良好外观的成型制品,但是,绝热层厚度增加使成型周期时间变长,从成型效率方面考虑是不合适的。本发明是一种使外观改善与成型周期时间兼容的方法。

图34示出使用未被覆绝热层的普通金属模具,使构成型腔的模具表面为镜面状,将橡胶增强聚苯乙烯(STYRON 495 维卡软化温度105℃)注塑成型的场合下,模具温度与成型制品光泽度的关系。成型时的模具表面再现性用成型制品的光泽度来评价。模具表面的再现性,即成型制品的光泽度随着合成树脂的注射速度(合成树脂在模具内的流动速度)而不同,模具温度为(合成树脂软化温度-10℃)时,与注射速度无关而几乎恒定。如果模具温度提高,与其相应的成型制品的光泽度变好,为了使光泽度接近100%,必须使模具温度提高至接近成型的合成树脂的软化温度。但是,如图34所示,如果将模具温度提高至(合成树脂软化温度105℃-10℃)的温度95℃,成型制品光泽度变得相当好,接近称作A类表面的光泽度95%。即使积分值(ΔH)小,如果积分值(Δh)显著增大,则模具表面再现性同样好。绝热层变厚时,{积分值(Δh)/积分值(ΔH)}之比增大。因此发现,在积分值(ΔH)和积分值(Δh)在两方面规定模具表面的再现性,可以很好地规

定实际结果。我们将这两种积分值定为参数的理由就在于此。此处所述的光泽度的数值始终是相对的，对原来外观极差的合成树脂，或者对原来外观不良的合成树脂，高光泽度数值相对低，与使用过去普通模具的成型制品相比，如果显著改善了外观，则作为本发明中所述的高光泽度成型制品。

图 35 示出本发明中所述的模具的绝热层与金属层的界面为微细凹凸状地密合的状态。优选绝热层与金属层的密合力大，优选通过绝热层与金属层在其界面上相互填补产生锚效果而使密合力增大。优选的微细凹凸度在基准长度为 $80\ \mu\text{m}$ 内，金属层与绝热层的界面的凹凸，从一个凸起到第 5 个凸起的峰顶标高的平均值与从一个凹陷到第 5 个凹陷的谷底标高的平均值之差为 $0.5 \sim 10\ \mu\text{m}$ 。由于此处所述的凹凸复杂地相互填补产生锚效果的形状，而不是单纯的凹凸，因此标高选择各凹凸最深的位置。

图 36 和图 37 示出将本发明方法用于成型双凸透镜和菲涅耳透镜等。图 36 示出用过去的菲涅耳透镜，在通常的成型条件下注塑成型的状态。图 36 中，金属模具 3 的模具表面上存在有凸出角 5 和凹陷角 6，一般情况下，被注射的合成树脂 4 不能完全进入到凹陷角 6 的深处 7 中，得不到充分再现角部的透镜。

图 37 示出用本发明方法成型的菲涅耳透镜模具。图 37 中，主模具 8 的表面上有绝热层 9，而且其表面上还有菲涅耳透镜状的金属层 10。普通菲涅耳透镜模具的模具表面再现性特别差，为如图所示的凹陷角 6，绝热层 9 的效果在凹陷角 6 处的模具表面再现性优良。因此，本发明中，使用菲涅耳透镜和双凸透镜的成型模具，金属层厚度采用薄壁部位的厚度 12。该金属层厚度 12 为绝热层厚度 11 的 $1/3$ 以下，优选 $1/5$ 以下，为 $0.001 \sim 0.1\ \text{mm}$ ，且该金属层必须与绝热层密合。

本发明的成型方法是，使用金属层表面或部分金属层表面为经过多级喷砂处理和 / 或多级蚀刻处理形成的消光状表面的模具进行成型，获得耐擦伤性优良的具有微细凹凸状消光状表面的成型制品。

图 38 示出用本发明的成型方法制作的耐擦伤性优良的消光状成型制品 (38-1) 以及用过去的方法成型的易被划伤的消光状成型制品

(38-2) 的截面。(38-1) 所示的用本发明方法成型的成型制品, 合成树脂成型制品 13 的微细凹凸表面的凹部顶端 15 为锐角, 凸部顶端 14 为圆形, 很难被划伤。与此相反, (38-2) 所示的过去的成型制品, 在凸部顶端 16 与凹部顶端 15 皆为锐角, 指甲在成型制品表面上摩擦的场合下, 凸部顶端 16 易受磨削而划伤。本发明的成型方法可成型出如图 (38-1) 所示的成型制品, 由于该制品表面凸部顶端为锐角的比例少, 因此难以被指甲等擦伤。

用图 39 示出的注塑制品的例子更详细地进行说明。图 39 中, 由浇口 17 注射的合成树脂绕过孔 18 流动, 在熔接部分合为一体, 形成熔接线 19。图 39 中, 使用模具表面上被覆绝热层和其表面上具有微细凹凸表面的金属层的模具注塑成型时, 金属层的微细凹凸表面被复制到成型制品表面上。但是, 如果使用经一般消光处理所用的喷砂法进行微细凹凸化的绝热层被覆模具注塑成型时, 则成型制品 20 的熔接部分至树脂流动尽头的区域 (以下在附图说明中简称为熔接部分 21) 的微细凹凸度变大, 用着黑色的树脂成型时, 熔接部分 21 发黑, 一般部分 22 发白, 很难获得本发明中所述的均匀光泽度的成型制品。其原因推测如下。用图 40 和图 41 说明其原因。

图 39 中示出的成型制品的注塑成型中, 熔接部分 21 和一般部分 22 受到型腔壁的压力典型地示于图 40 中。图 40 中, 成型制品的一般部分 22 所受到的压力为曲线 23, 熔接部分 21 所受到的压力为曲线 24。曲线 25 为浇口部位所受到的压力。即, 一般部分 22 所受到的压力随着注射时间而缓慢上升, 而熔接部分 21 所受到的压力在合成树脂与型腔壁接触的同时受到很高的压力。如图 8 所示, 被加热的合成树脂与绝热层的型腔壁接触, 加热了绝热层被覆表面, 立即开始冷却。图 8 的被覆 0.05 mm 镍层的模具中, 在 1.5 秒之后, 模具表面温度降低至 105℃ 以下。为了更好地再现模具表面, 被加热的合成树脂在与型腔壁接触的同时, 树脂受到很高的压力, 即, 型腔壁与合成树脂的表层部分处于高温时, 优选使树脂受到高的压力。如图 40 所示, 在合成树脂与型腔壁接触的同时树脂受到高的压力, 熔接部分可更正确地再现型腔壁的微细凹凸。

用图 41 典型地说明这一过程。41-1 中, 模具表面由绝热层 26 和其

表面上的微细凹凸形状的金属层 27 构成。表面的微细凹凸处有锐角凹部 28。用该模具进行注塑成型时，成型制品一般部分从合成树脂 29 与型腔壁接触开始，树脂压力缓慢上升，因此，在压力上升过程中，型腔壁与树脂表层冷却，合成树脂不能进入到型腔壁的微细凹凸的深处，出现不能填充的部位 30（41-2）。与此相反，在成型制品熔接部分，在合成树脂 29 与型腔壁接触的同时树脂压力上升，因此，合成树脂能够进入到模具的微细凹凸的深处（41-3）。其结果，熔接部分 21 与一般部分 22 相比，成型制品的表面凹凸度变大，着黑色的合成树脂在熔接部分发黑，不能形成均匀的消光状态。

这种现象显著地出现在用绝热层被覆模具注塑成形消光状成型制品的场合下。本发明提供了一种改善这种不良现象的制品成型方法。为了使成型制品的熔接部分与一般部分的表面凹凸均匀，必须使绝热层表面的微细凹凸形成适度的凹凸形状。以图 39 所示的单纯形状的成型制品来说明本发明，弱电机器的外壳等具有以多浇口成型的复杂形状，这种复杂形状的制品中，一般部分与熔接部分的消光度出现差异，此外，很多场合下，熔接线左右两侧的消光度出现差异。熔接线左右两侧出现差异的这种场合是左右两侧树脂的流动速度不同造成的。流动速度快的一侧，树脂与型腔壁接触后，受到树脂压力较早，流动速度慢的一侧，树脂与型腔壁接触后，受到树脂压力较晚，这样，左右两侧易产生模具表面再现性的差异。本发明在这种场合下特别有效。

图 42、图 43、图 44 和图 45 中示出用本发明的方法制造模具的优选实例。图 42 中，金属制主模具 32 的表面上存在着 0.05 ~ 2.0 mm 厚的绝热层 26，其上贴附着密合力很强的薄层金属层，再在该表面上被覆 2 层金属层 33、34。由于这种绝热层与金属层的密合力非常强，因此与金属层 33、34 相比，薄层金属层可以是相当薄，在图 42 ~ 图 45 中被省略了。包括金属层 33、34 的整个金属层的厚度合计为绝热层 26 厚度的 1/3 以下，且为 0.01 ~ 0.5 mm。绝热层与金属层的密合力强，薄层金属层上贴附的金属层由 2 层构成，表面金属层 34 的厚度优选为金属层总厚度的 1/2 以上，更优选为 2/3 以上。内侧金属层 33 的厚度优选为 0.002 ~ 0.1 mm，更优选为 0.003 ~ 0.05 mm。表面金属层 22 的

蚀刻速度为其内侧金属层 33 的 2 倍以上，优选为 3 倍以上，更优选为 5 倍以上。将该模具进行蚀刻处理，通过选择性地蚀刻处理主要的表面金属层 2，获得（42-2）所示的本发明要求的模具。

图 43 和图 44 中更详细地示出采用蚀刻处理，使模具表面金属层成为本发明要求的消光状的方法。图 43 中，在构成金属制主模具 32 型腔的型腔壁上被覆绝热层 26（43-1）。接着，在该绝热层 26 的表面上被覆薄层金属层（图中省略）和 2 层金属层 35、36（43-2）。金属层的表面金属层 36 的蚀刻速度优选为内侧金属层 35 蚀刻速度的 2 倍以上，更优选为 3 倍以上，最优选为 5 倍以上。在该金属层 36 的表面上被覆感光性树脂 37（43-3）。接着，用遮蔽膜 38 进行遮蔽。用紫外线进行照射，使被照射部位的感光性树脂固化（43-4）。接着，将未固化部分的感光性树脂洗净除去，留下图案状的固化树脂 39（43-5）。然后，采用蚀刻处理将没有被覆固化树脂 39 的部分的金属层溶解掉，形成具有凹凸状表面的金属层 36 的模具表面（43-6）。重复进行被覆感光性树脂（43-3）至蚀刻（43-6）的操作。

图 44 中示出多级蚀刻为 2 级以下的蚀刻工序。图 44 中，第一级蚀刻是在形成凹凸的表面金属层 26（44-1）上被覆感光性树脂 37（44-2），在其表面上进行图案遮蔽，曝光、显影，洗净后（44-3），再蚀刻成凹凸状（44-4），重复进行（44-2）至（44-4）工序的操作，获得本发明要求的模具（44-5）。蚀刻至耐蚀刻性优良的内侧金属层 35，因此蚀刻速度放慢，使金属层凹部的底部为圆形，不会形成锐角凹部。用（44-5）中示出的模具注塑成型，可获得图（38-1）示出的本发明要求的耐擦伤性优良的成型制品。

图 43 和图 44 中示出在模具的整个表面上涂布感光性树脂，用遮蔽膜遮蔽进行曝光的方法，图 45 示出更优选的方法。图 45 中，将感光性树脂象撒在金属层表面上那样留出间隔地零星涂布，用紫外线照射使其固化（45-1），接着采用蚀刻处理使表面金属层 36 形成凹凸（45-2）。重复进行这种感光性树脂的零星涂布、紫外线照射（45-3）和蚀刻处理（45-4），再将该工序重复数次，获得本发明要求的消光状表面模具（45-5）。本发明中，感光性树脂涂布工序至蚀刻工序优选重复 3 -

10 次, 更优选 4 ~ 8 次, 形成优选形状的微细凹凸表面。本发明中还包
括, 在采用本发明的多级蚀刻处理获得的具有微细凹凸状消光表面的模
具表面上, 贴附不使该微细凹凸形状大幅变化的薄层耐蚀性金属层, 这
样可有效地提高注塑成型中的耐久性。

5 以下用实施例和比较例进一步说明本发明。

实施例和比较例中, 使用以下主模具、绝热层、金属层和合成树脂。

主模具: 为钢 (S55C) 制的注塑成型用模具。该模具的热膨胀系
数为 $1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。具有图 39 所示的成型制品 20 的型腔。制品尺寸为
100 mm \times 100 mm, 厚 2 mm, 中央开有 30 mm \times 30 mm 的孔 4。浇
10 口 17 为图 39 所示的边浇口, 成型制品 20 上产生熔接线 19。模具表面
为镜面状。准备 19 个形成该主模具型腔的嵌套, 在各嵌套形成型腔的
表面上进行硬质镀铬。

绝热层 A: 对主模具的嵌套表面进行底涂处理。薄薄地涂布一层作
为底涂剂的含大量 CO 基团的聚酰亚胺先质溶液, 加热使其形成聚酰亚
15 胺薄层作为底涂层。在其上涂布一层聚酰亚胺清漆 (Torayneecce # 3000
Toray Industries, Inc. (株) 制 商品名), 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下加热, 然后重
复进行这种涂布和加热操作, 形成规定的厚度, 接着在 290 $^{\circ}\text{C}$ 下加热使
其 100 % 转化为酰亚胺, 形成规定厚度的聚酰亚胺层。聚酰亚胺层与主
模具的密合力为 1 kg/10 mm。

20 绝热层 B: 对主模具的嵌套表面进行底涂处理。薄薄地涂布一层作
为底涂剂的含大量 CO 基团的聚酰亚胺先质溶液, 加热使其形成聚酰亚
胺薄层作为底涂层。在其上涂布一层聚酰亚胺清漆 (Torayneecce # 3000
Toray Industries, Inc. (株) 制 商品名), 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下加热, 然后重
复进行这种涂布和加热操作, 形成规定的厚度, 最后, 在绝热层的最外
25 层表面上涂布一层按固体成分含量 20 重量% 的比例添加平均粒径为
0.1 μm 的氧化钛微粉末并充分混炼形成的复合聚酰亚胺清漆的薄层, 接
着在 290 $^{\circ}\text{C}$ 下加热使其 100 % 转化为酰亚胺, 形成最外层为 10 μm 厚复
合聚酰亚胺层的规定厚度的聚酰亚胺层。聚酰亚胺层与主模具的密合力
为 1 kg/10 mm。

30 金属层 A: 用含铬酸的强酸溶液对绝热层表面进行蚀刻处理, 接着,

按中和→敏感性处理→活性处理的顺序进行处理，然后用次磷酸钠作为还原剂，在 35℃ 低温和弱碱状态下，低速地进行化学镀镍，形成含磷量为 3 ~ 4 重量% 的化学镍镀层。

5 金属层 B：用次磷酸钠作为还原剂，在 60℃ 和酸性状态下进行化学镀镍，形成含磷量为 6 ~ 7 重量% 的化学镍镀层。

金属层 C：含硫量为 0.005 重量% 的电解镍镀层。

上述各种镍镀层的热膨胀系数皆为约 $1.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。

金属层 D：硬质铬镀层。该镀层的表面硬度为 HV1000。

注塑成型的合成树脂：

10 (a)：橡胶增强聚苯乙烯 (STYRON 495 旭化成工业(株)制 商品名)，玻璃化转变温度 105℃。

(b)：添加 30 重量% 玻璃纤维的苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂 (STYRAC - ASGF R160T，旭化成工业(株)制，商品名)。基底树脂的维卡软化温度为 110℃。合成树脂中的玻璃纤维为 E-玻璃，其
15 硬度为 HV640。

(c)：苯乙烯-丙烯腈共聚物树脂 (STYRAC - AS767，旭化成工业(株)制，商品名)。维卡软化温度 110℃。

注塑成型条件：示于表 6。模具内的树脂流动速度未指明时为 50 mm/秒。

20 光泽度的测定方法：JIS K7105，反射角 60°。

实施例 1 ~ 7 和比较例 1 ~ 7

在被覆绝热层 B 的主模具的绝热层表面上，被覆 0.0005 mm 厚的金属层 A，在其表面上被覆金属层 C，将该表面研磨成镜面状，制成具有
25 表 6 示出的各种厚度的聚酰亚胺 (PI) 层和镍 (Ni) 层的绝热层被覆模具。金属层与绝热层的密合力以及绝热层与主模具的密合力皆等于或高于 0.5 kg/10 mm。使用该模具在表 6 示出的各成型条件下进行合成树脂 (a) 的注塑成型。各成型条件的积分值和成型制品的光泽度示于表 6 中。

表 6

	模具		成型条件		积分值			成型制品
	PI mm	Ni mm	树脂温度 °C	模具温度 °C	条件表 No.	ΔH °C·sec.	Δh °C·sec.	光泽度 %
实施例 1	0.2	0.01	240	30	7	4	9.1	98
实施例 2	0.2	0.02	240	30	8	2.8	7.7	95
实施例 3	0.1	0.01	270	30	9	2.3	4	85
实施例 4	0.2	0.01	270	30	11	10.6	17.3	103
实施例 5	0.2	0.02	270	30	12	8.3	16	101
实施例 6	0.1	0.01	240	50	14	2.3	4.6	95
实施例 7	0.2	0.03	240	50	23	7.2	17	103
比较例 1	0.1	0.01	210	30	1	-	0.5	25
比较例 2	0.1	0.02	210	30	2	-	0.2	23
比较例 3	0.2	0.01	210	30	3	0.6	3.4	45
比较例 4	0.2	0.02	210	30	4	-	2	43
比较例 5	0.1	0.01	240	30	5	0.9	2	65
比较例 6	0.1	0.02	240	30	6	0.3	1.3	48
比较例 7	0.1	0.02	270	30	10	1.4	3.4	68

实施例 1 ~ 7 的积分值 (ΔH) 为 2 秒·℃ 以上, 和 / 或积分值 (Δh) 为 10 秒·℃ 以上。与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度在任一实施例中都降低至 (合成树脂软化温度 - 20℃) 以下。实施例的各成型制品的光泽度高, 熔接线也不显眼, 外观优良, 被称作 A 类表面。用
5 实施例 3 的模具即使进行 1 万次注塑成型也不会发生绝热层或金属层剥离。图 35 中示出实施例 3 的绝热层与金属层在接合界面的截面图。金属层与绝热层以微细凹凸界面相密合, 具有锚的效果。

实施例 8

10 对实施例 7 所示模具的最外层金属层 C 进行蚀刻加工, 形成凹部深度为 0.02 mm 的皮革纹状的图案花纹。该金属层表面图案花纹的凸部为镜面, 凹部为消光状表面。用该模具进行与实施例 7 相同的注塑成型, 可获得明显的熔接线少、外观优良、具有图案花纹状表面的成型制品。该皮革纹状的金属层表面, 其凸部的积分值 (ΔH) 与实施例 7 相同,
15 为 7.2 秒·℃, 积分值 (Δh) 为 17 秒·℃。合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - 20℃) 以下。

实施例 9

使用这样一种绝热层被覆模具, 在被覆 0.3 mm 绝热层 B 的主模具
20 的绝热层表面上, 被覆 0.5 μm 厚的金属层 A, 在其表面上被覆 10 μm 的金属层 B, 将表面研磨成镜面状, 然后再被覆 10 μm 的金属层 D。金属层与绝热层的密合力以及绝热层与主模具的密合力皆等于或高于 0.5 kg/10 mm。在树脂温度 240℃、主模具温度 50℃ 的条件下, 将合成树脂 (b) 注塑成型。加热的合成树脂与模具表面接触后, 在模具表
25 面温度等于或高于合成树脂软化温度期间, (表面温度 - 合成树脂软化温度) 之值的积分值 (ΔH) 为 5 秒·℃ 以上。在合成树脂的 1000 次注塑成型中, 模具表面没有被划伤, 成型制品的模具表面再现性也很好, 获得的成型制品的光泽度高、显眼的熔接线少。合成树脂与模具表面接触 5 秒之后, 模具表面温度降低至 (合成树脂软化温度 - 20℃)
30 以下。

比较例 8

使用在主模具上被覆 0.3 mm 的绝热层 A、将表面研磨成镜面状的绝热层被覆模具。按合成树脂 (c)、(b) 的顺序进行注塑成型。成型条件为树脂温度 240 ℃、主模具温度 50 ℃。在合成树脂 (c) 的 1000 次注塑成型中，绝热层表面没有被划伤，但在合成树脂 (b) 的注塑成型中，绝热层表面在 100 次成型中被划伤，光泽度低于 20 %。

实施例 10

在被覆 0.2 mm 绝热层 B 的主模具的绝热层表面上，被覆 0.0005 mm 厚的金属层 A，在其表面上被覆 0.01 mm 的金属层 B，再在该表面上被覆 0.03 mm 厚的金属层 C。对该模具采用图 45 所示的 6 级蚀刻处理，获得本发明的消光状表面模具。用获得的本发明的模具进行合成树脂 (a) 的注塑成型。注塑成型条件为树脂温度 240 ℃，模具温度 40 ℃。注塑制品没有显眼的熔接线，一般部分与熔接部分为均匀的消光面，其光泽度为 20 % 以下，用 2B 硬度的铅笔进行铅笔划痕试验，没有显眼的划痕。图 46 中示出注塑制品表面的凹凸形状。凹凸形状用 (株) 东京精密生产的表面粗糙形状测定器 “Surfcomb 570A” 测定。注塑制品表面的凹凸形状中，表面上凸出的锐角凸部少，这种表面形状很难被划伤。

以下示出与此相反的在被覆 0.2 mm 绝热层 A 的主模具上被覆聚酰亚胺，对这种被覆模具的表面进行 1 级喷砂处理，形成消光状表面的场合。

使用这种表面为微细凹凸状的聚酰亚胺被覆模具，进行同样的合成树脂的注塑成型。成型制品的熔接线凹陷小于 1 μm ，没有显眼的熔接线，但在一般部分 22 和熔接部分 21 的消光度上有差别，很难成为均匀消光状的成型制品。图 47 中示出表面凹凸的图案。图 47-1 中示出聚酰亚胺被覆模具的表面凹凸图案，图 47-2 中示出成型制品一般部分的表面凹凸图案，图 47-3 中示出成型制品熔接部分 5 的表面凹凸图案。成型制品的一般部分 22 和熔接部分 21 的表面凹凸图案明显不同。熔接部分 21

的消光表面用 2B 硬度的铅笔进行铅笔划痕试验易被划伤。

产业上的利用可能性

- 5 用本发明的绝热层被覆模具进行合成树脂的注塑成型或吹塑成型，可获得外观良好的成型制品。对于过去产生大量熔接线、必须进行涂覆等后加工的弱电机器或办公设备的外壳等各种注塑制品，采用本发明的成型方法进行成型，使模具表面的再现性优良，显眼的熔接线少，可以省去涂覆等后加工，是非常经济有效的。由于省去了涂覆，使合成树脂的回收更容易，涂覆时飞散到大气中的有机溶剂减少，对环境保护很有利。
- 10

- 而且，用本发明的方法使结晶性合成树脂成型时，可以经济地获得在直至靠近成型制品表面附近形成结晶的成型制品。在直至靠近成型制品表面附近形成结晶的成型制品，在表面硬度、耐磨耗性和镀敷性等方面优良。
- 15

说明书附图

图1

模具表面附近合成树脂的温度变化
各曲线的数值为树脂与模具表面开始接触的秒数

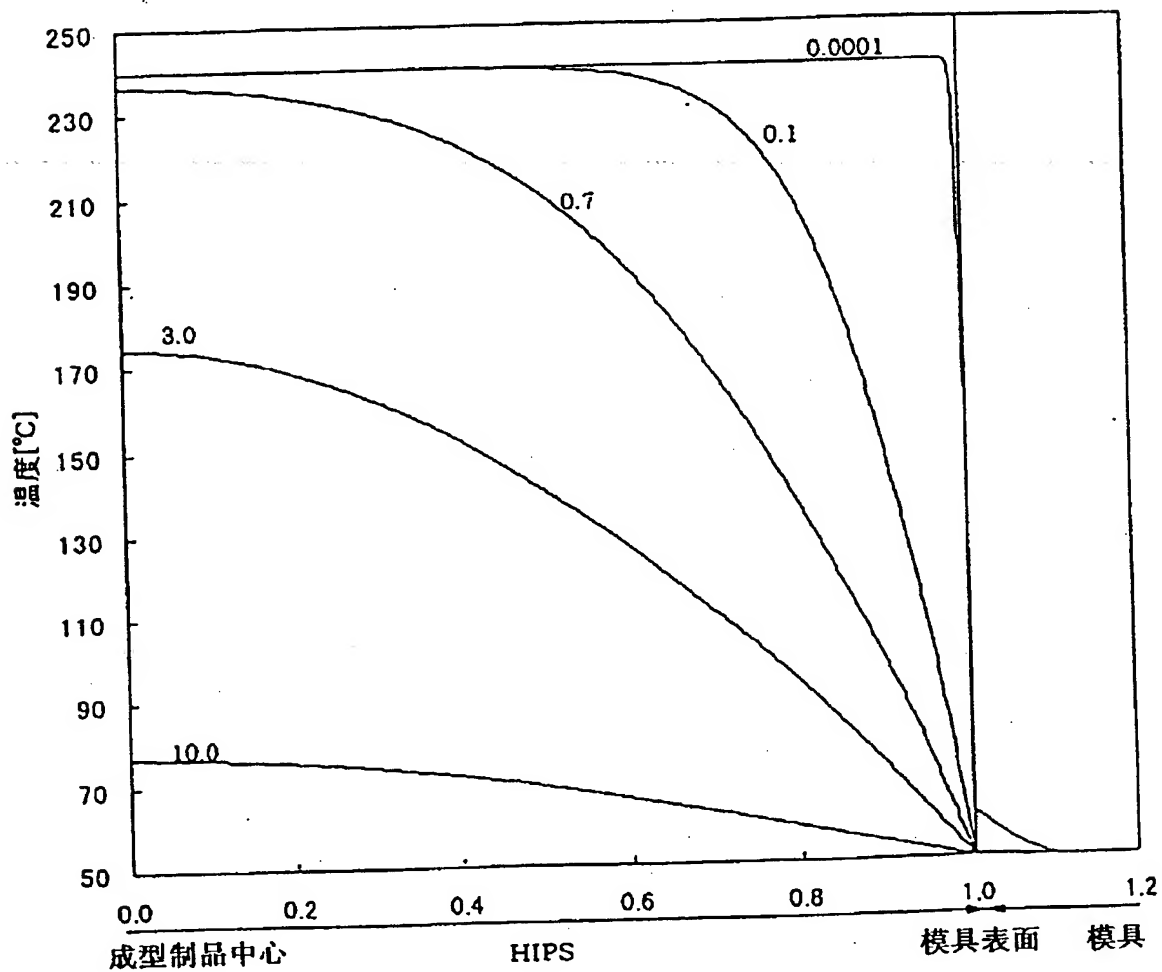


图2

模具表面附近合成树脂和耐热性树脂的温度变化

各曲线的数值为树脂与模具表面开始
接触的秒数(聚酰亚胺0.1mm被覆)

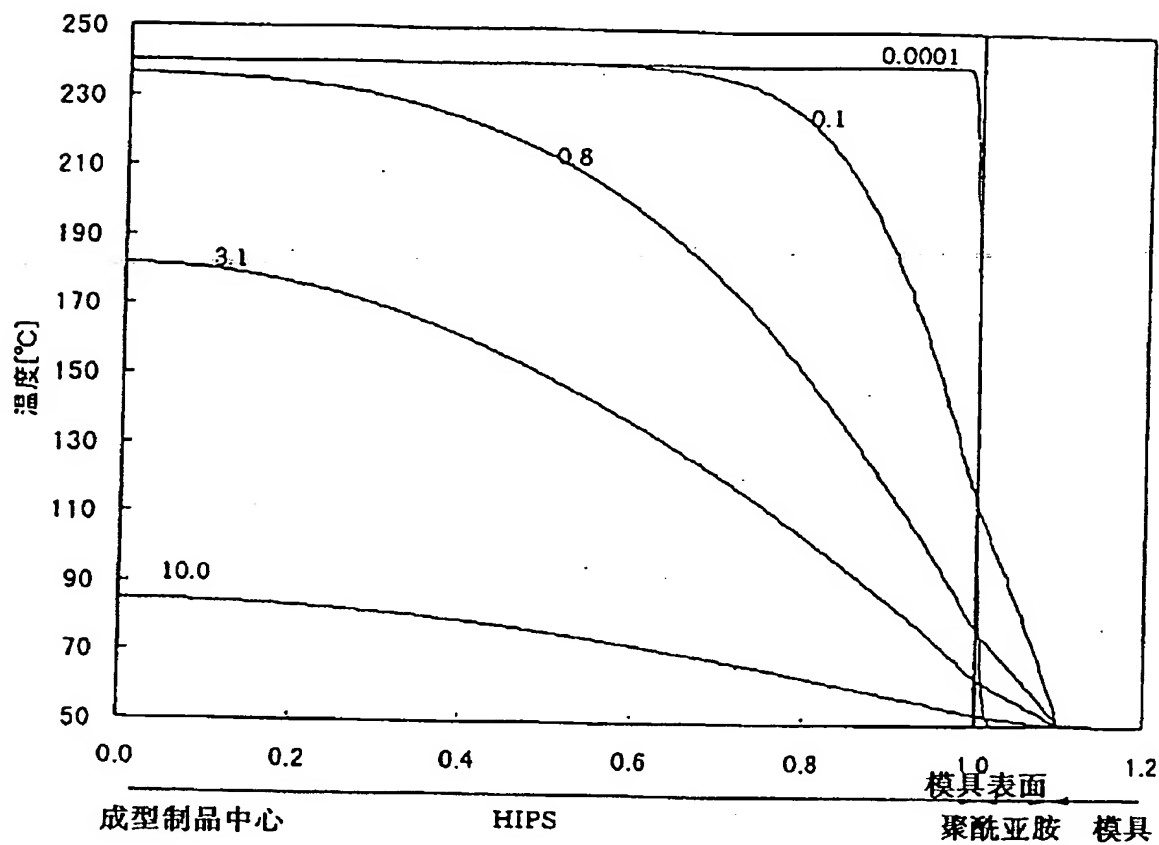


图3

模具表面附近合成树脂和耐热性树脂的温度变化

各曲线的数值为树脂与模具表面开始接触的
秒数(聚酰亚胺 0.3mm 被覆)

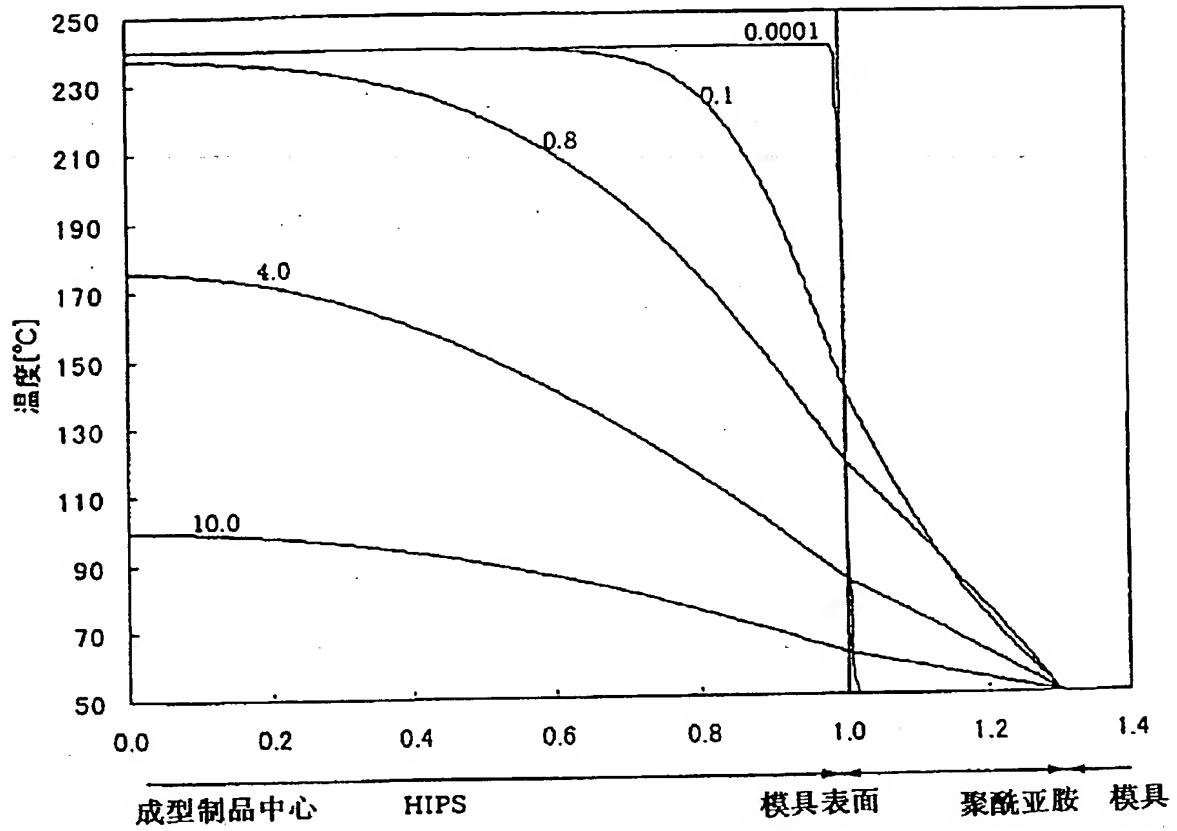


图4

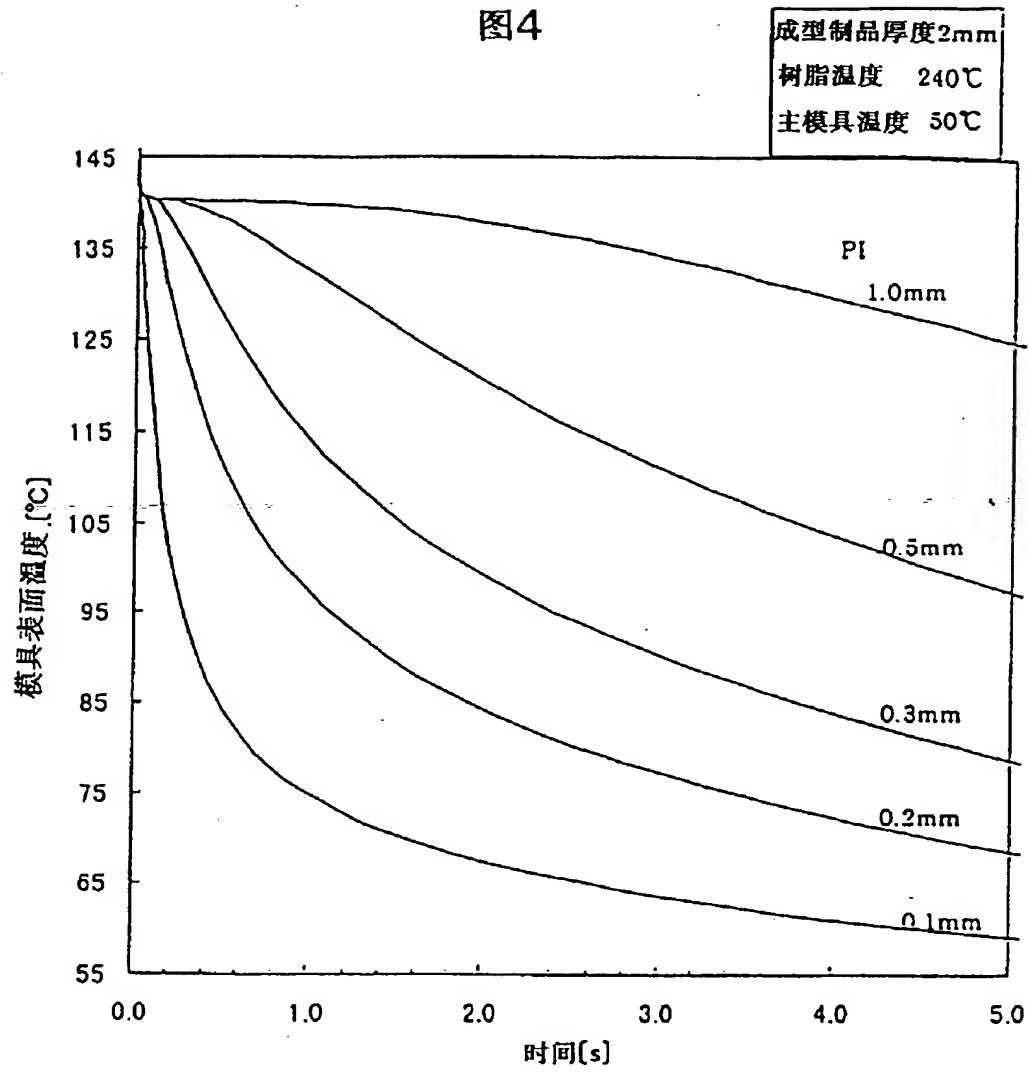


图5

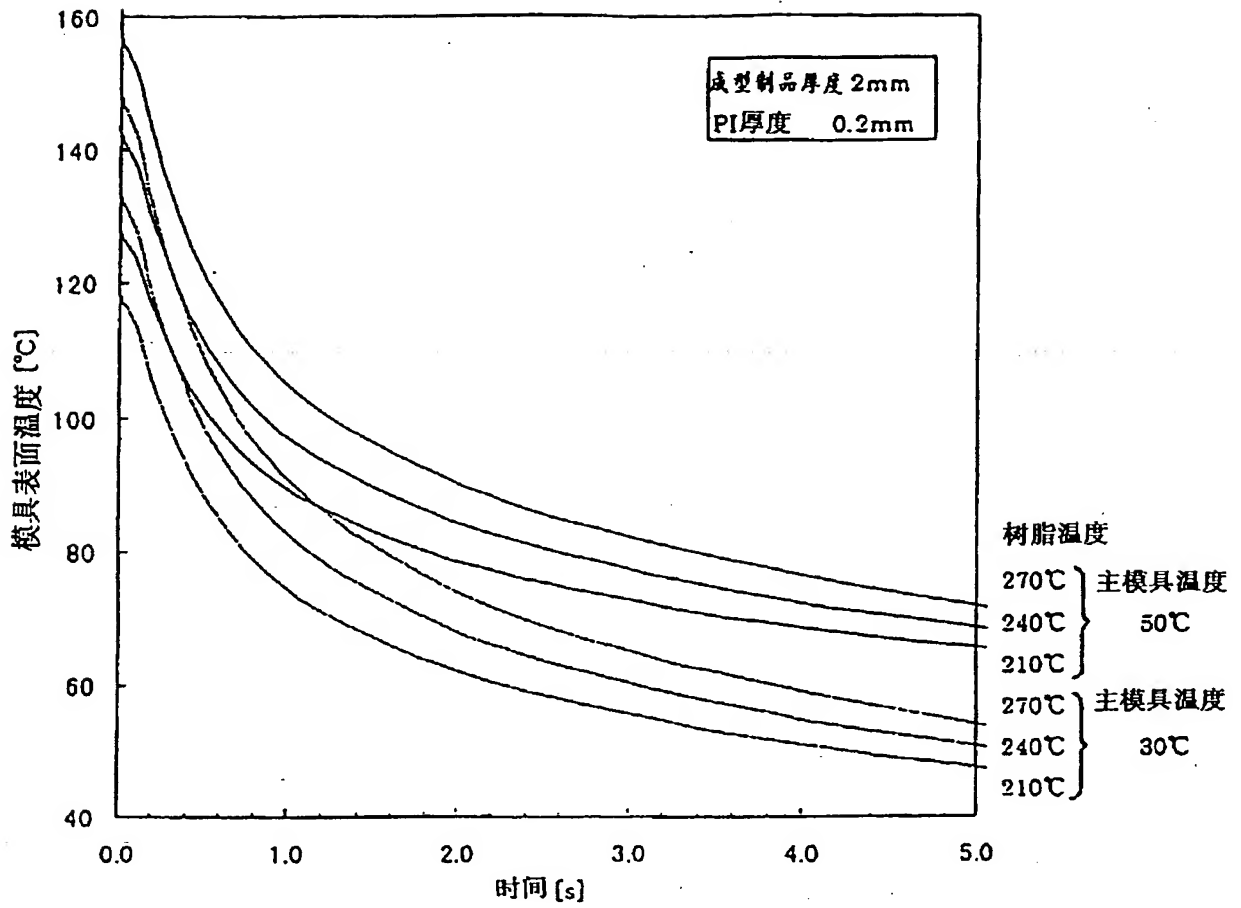


图6

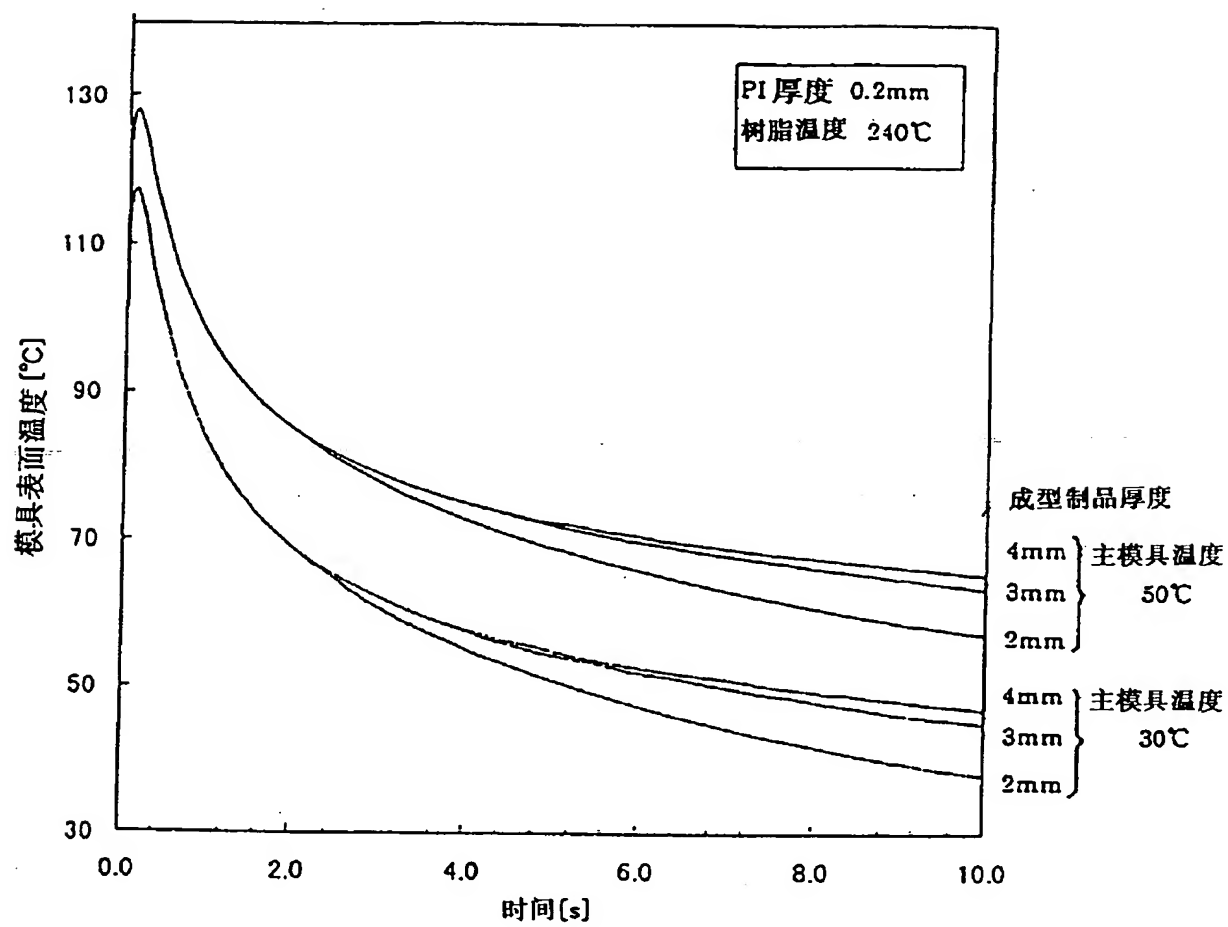


图7

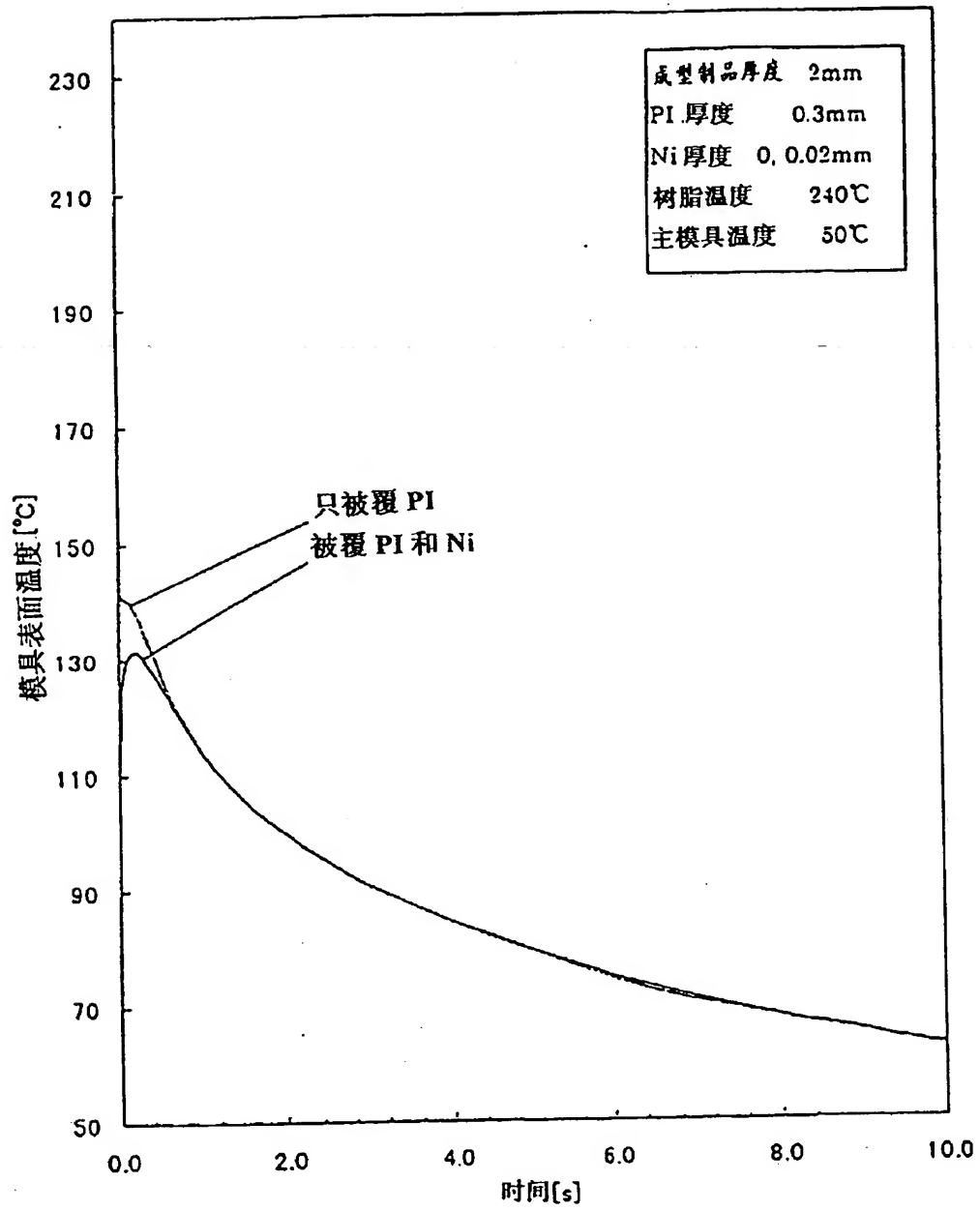


图8

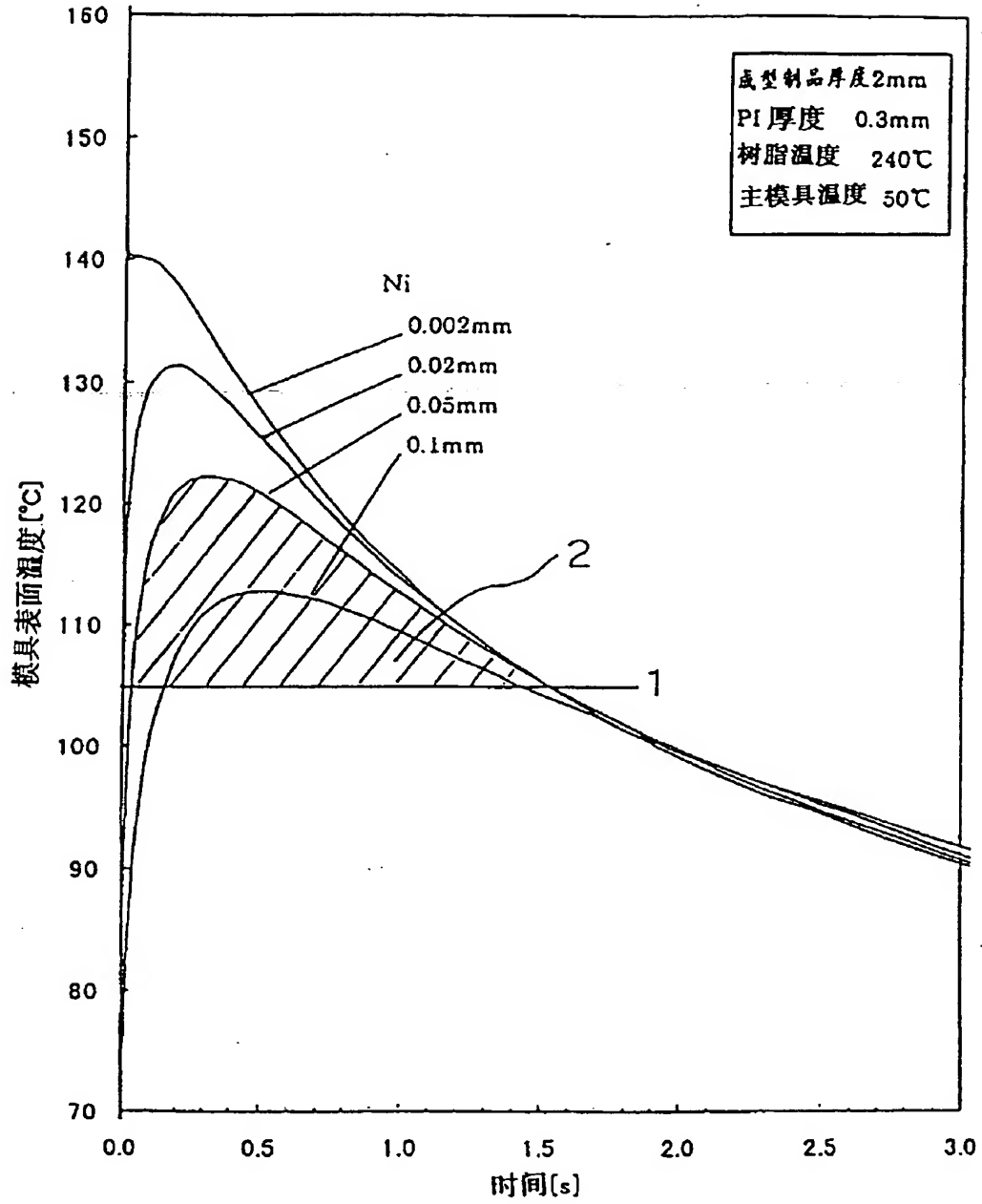
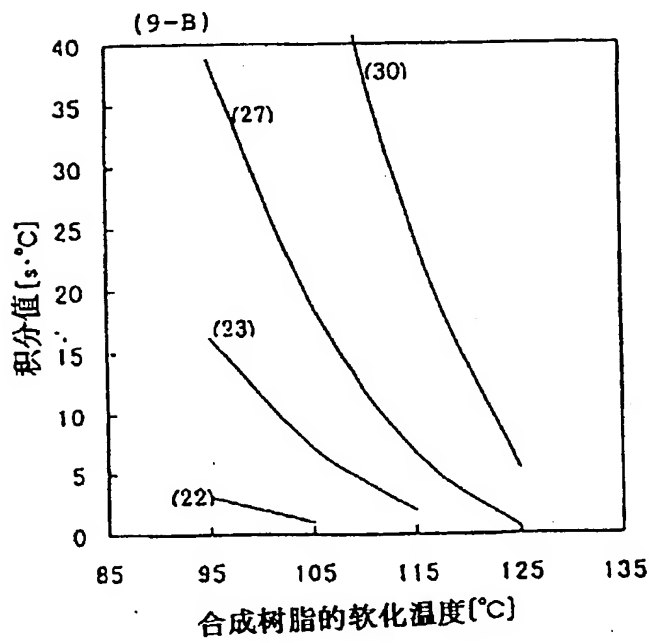
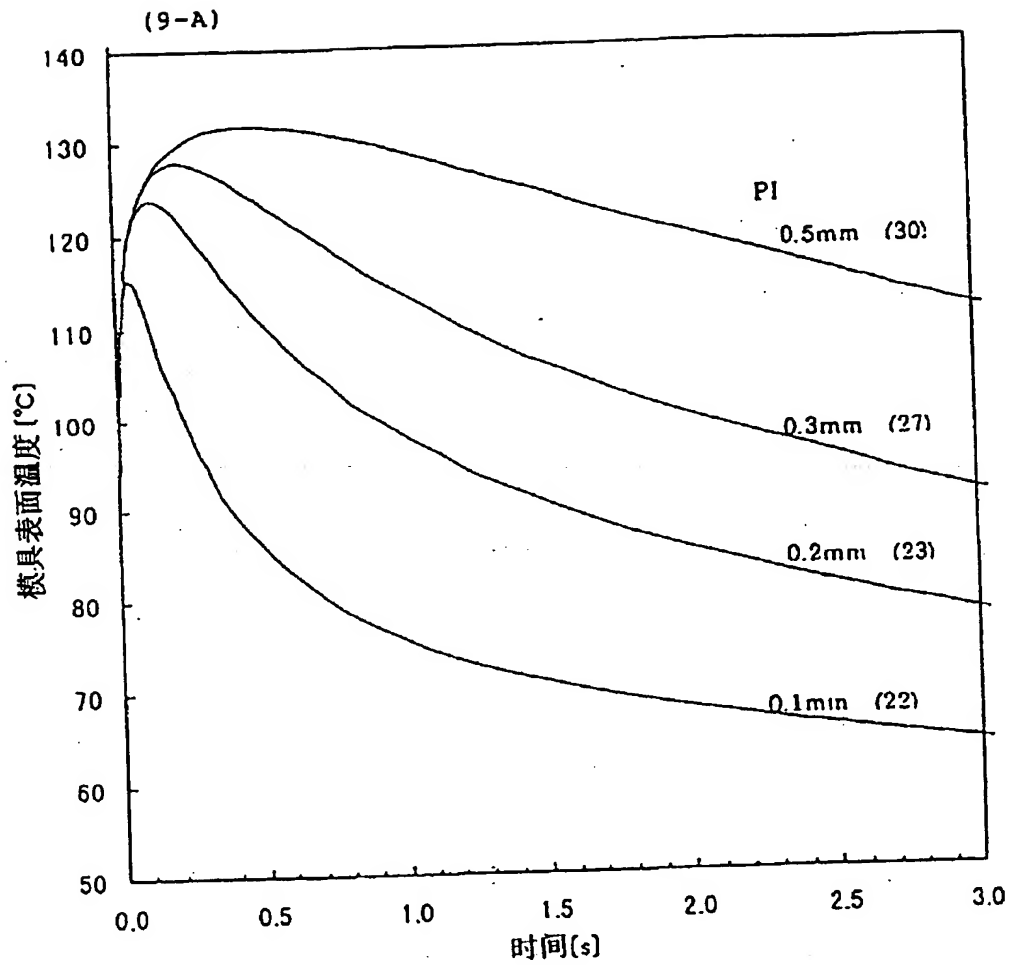
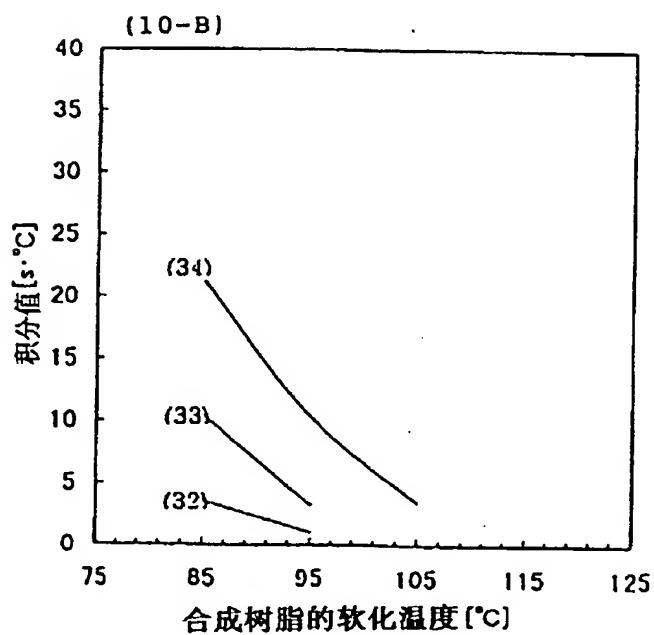
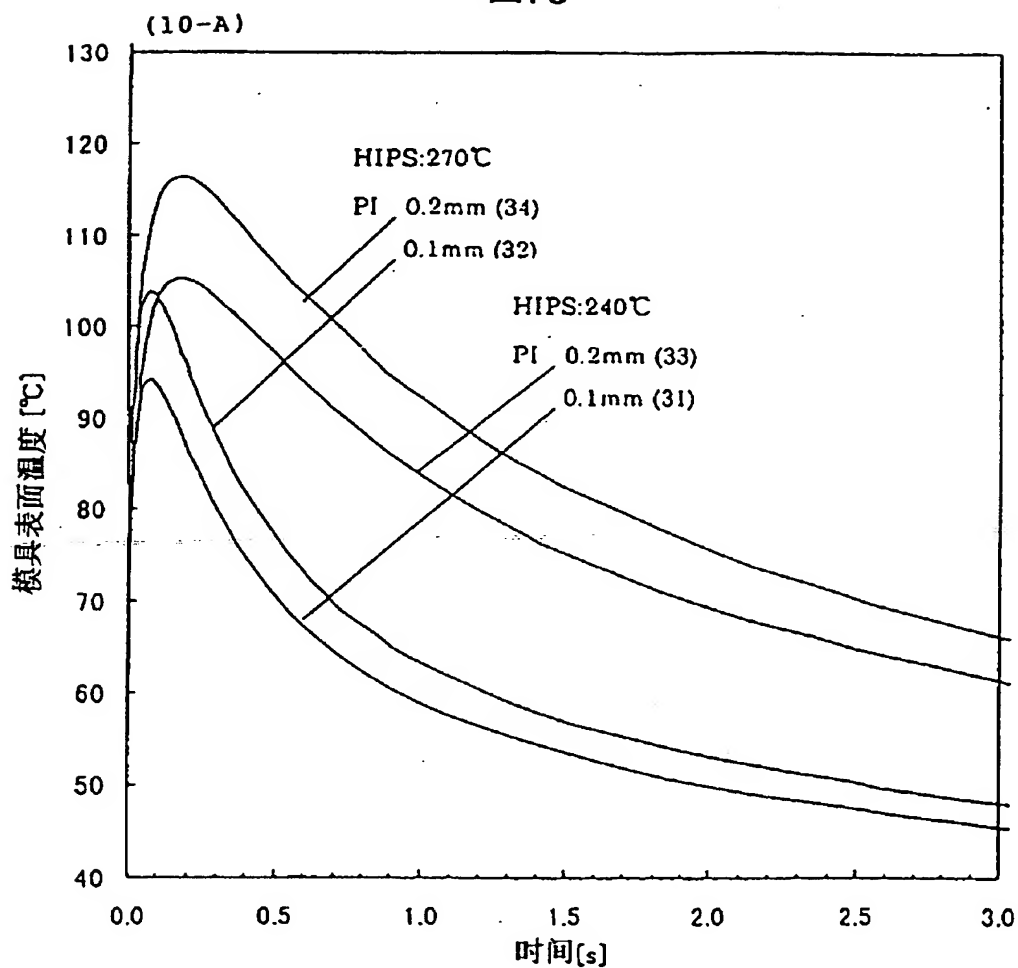


图9



成型制品厚度 2mm
 Ni 厚度 0.03mm
 树脂温度 240℃
 主模具温度 50℃

图10



成型制品厚度 2mm
 Ni厚度 0.05mm
 主模具温度 30°C

图11

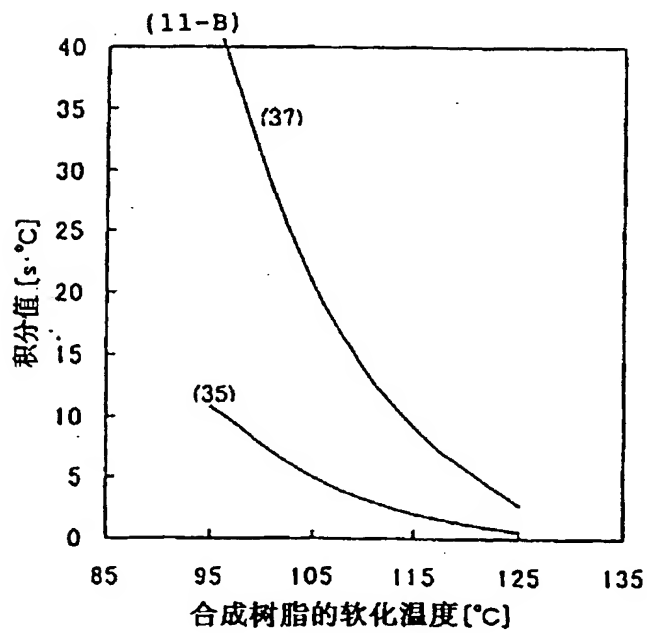
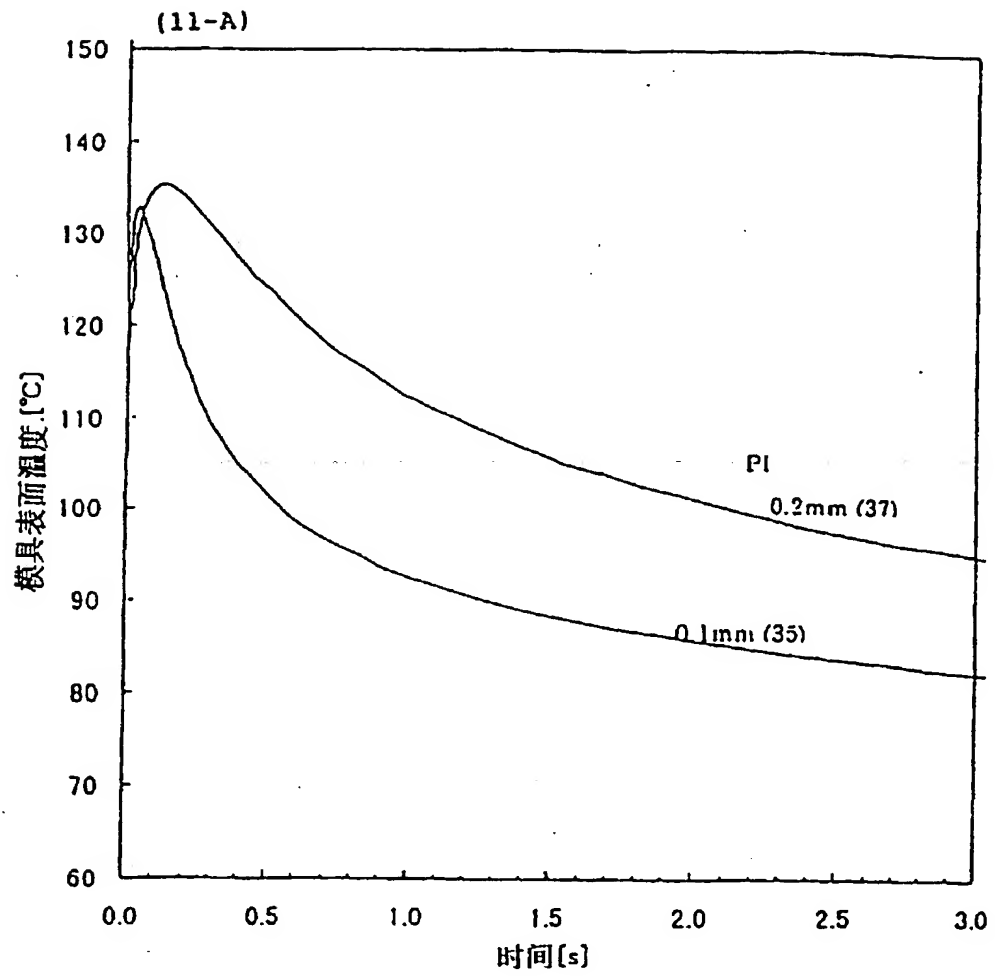
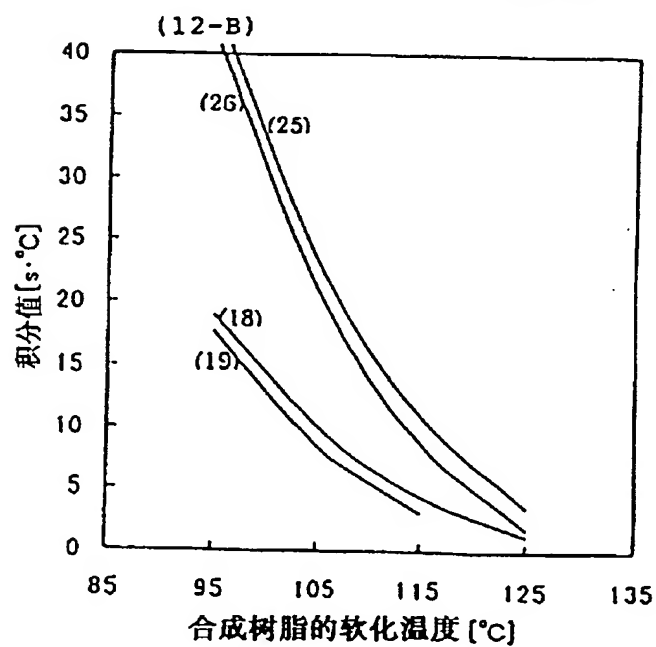
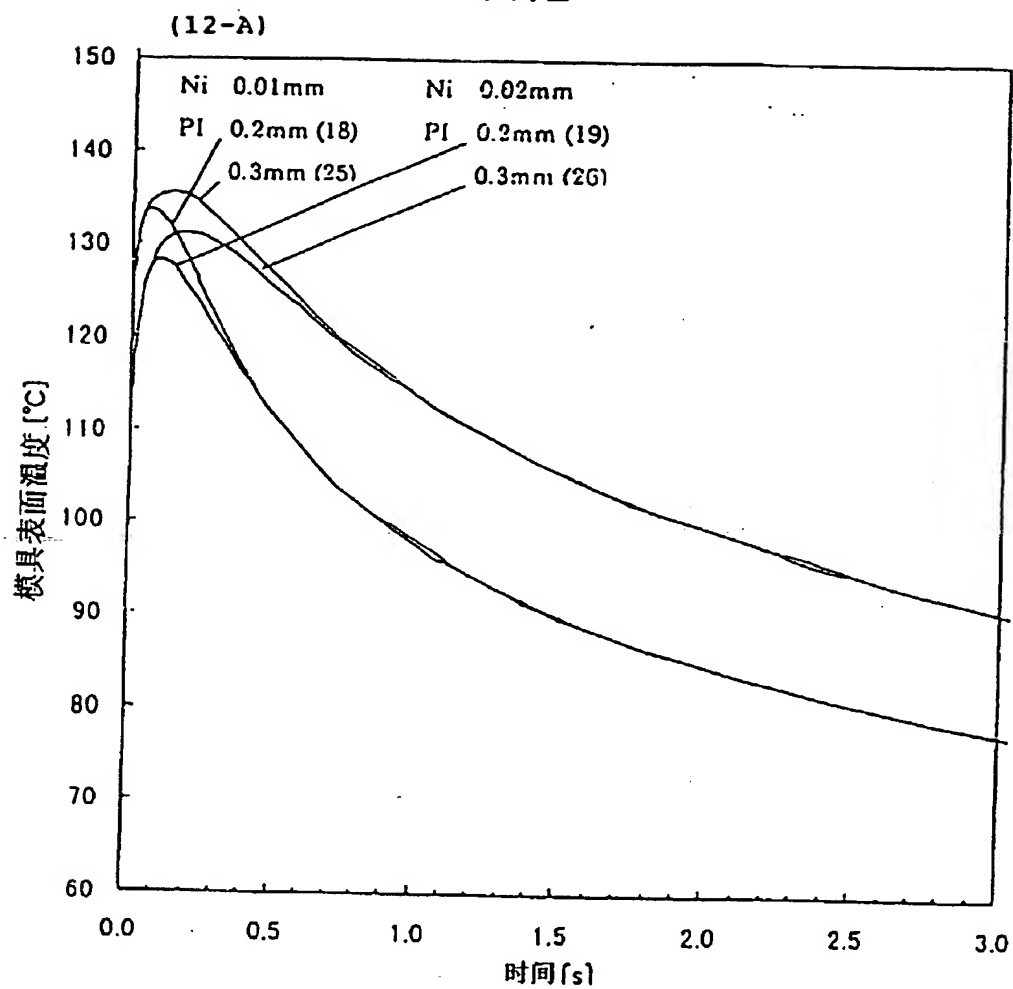
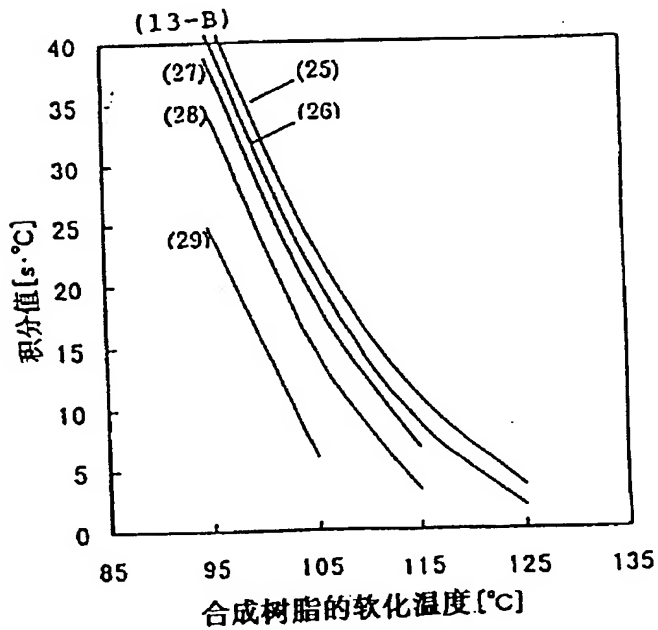
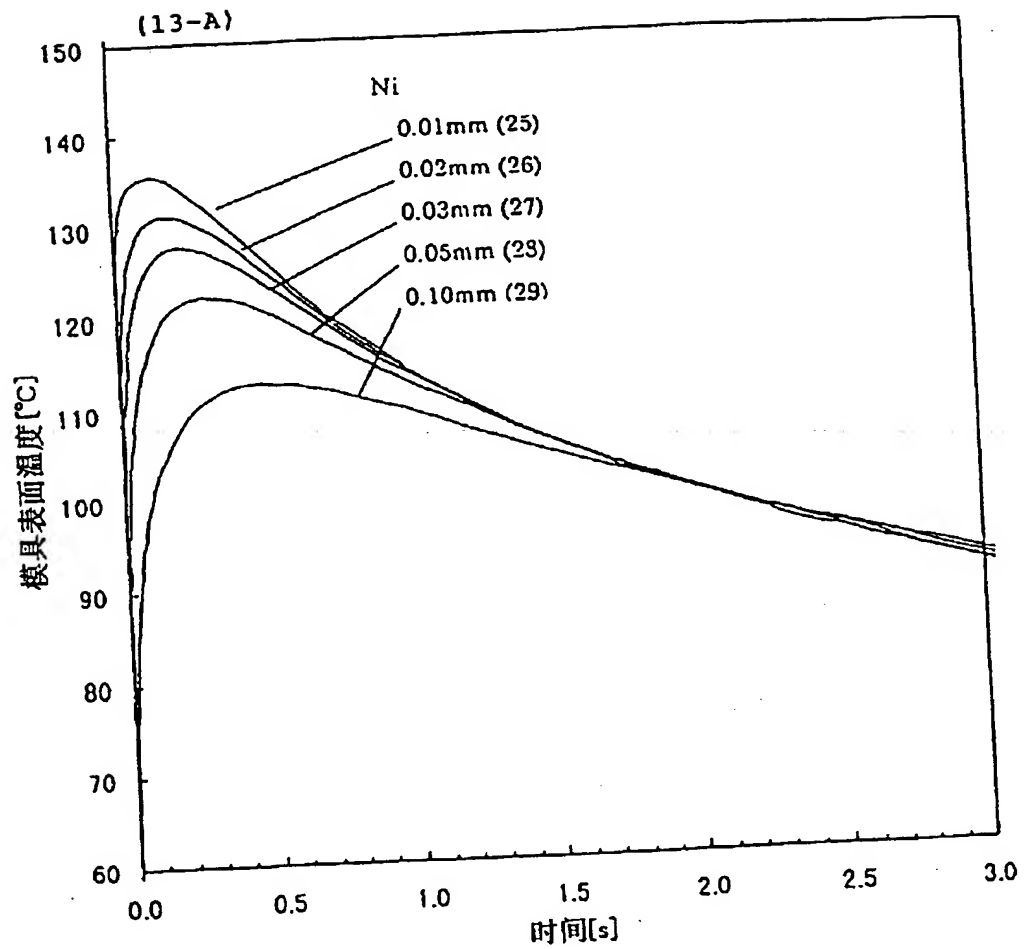


图12



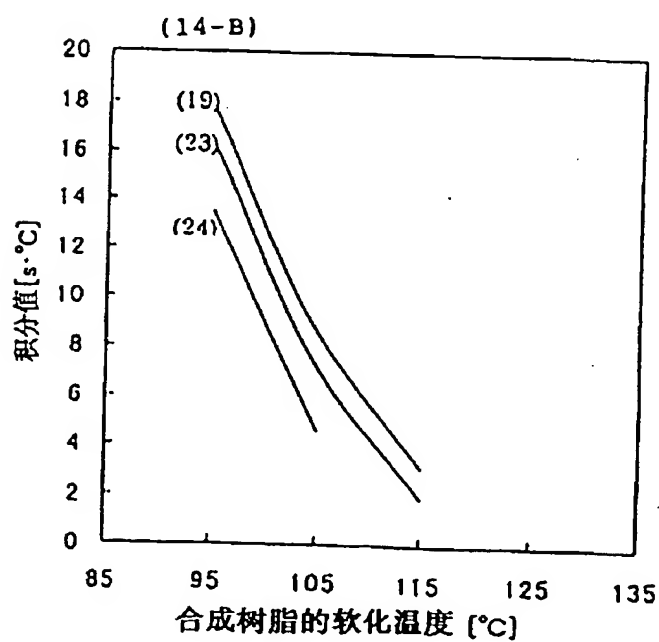
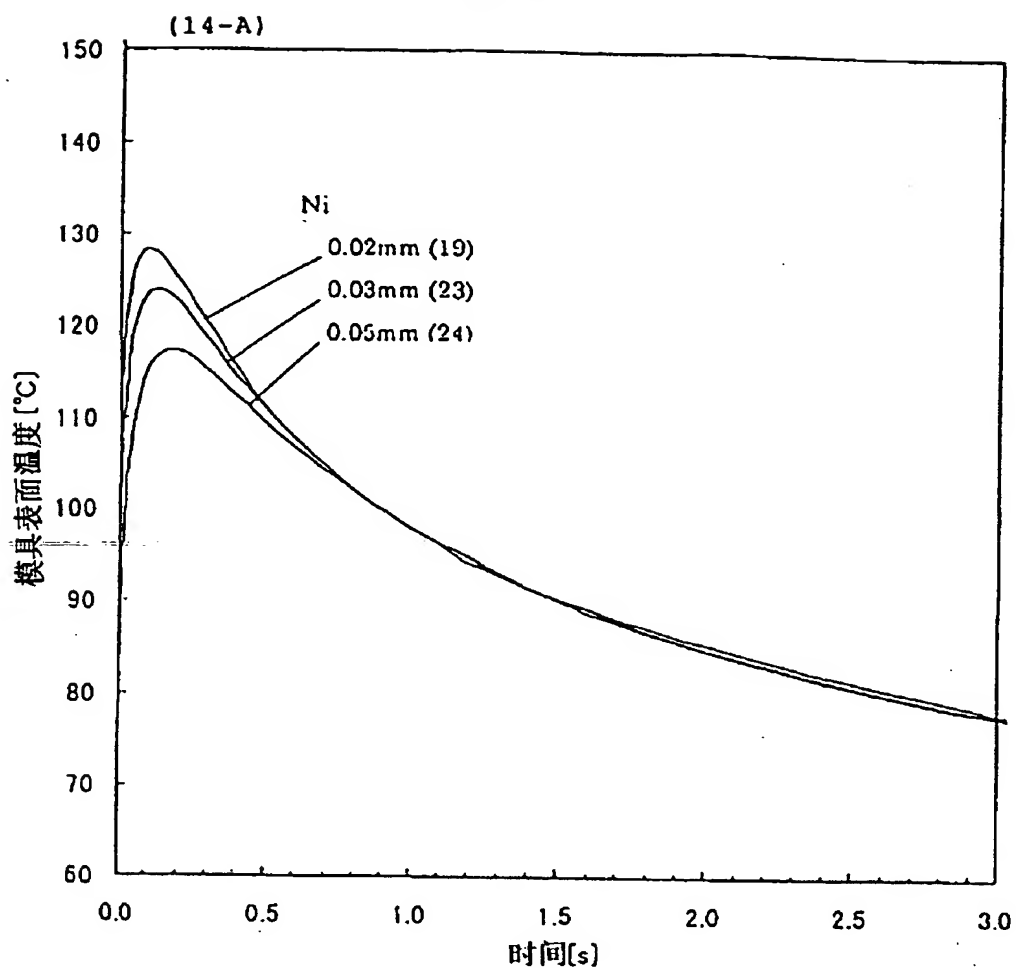
成型制品厚度 2mm
树脂温度 240℃
主模具温度 50℃

图13



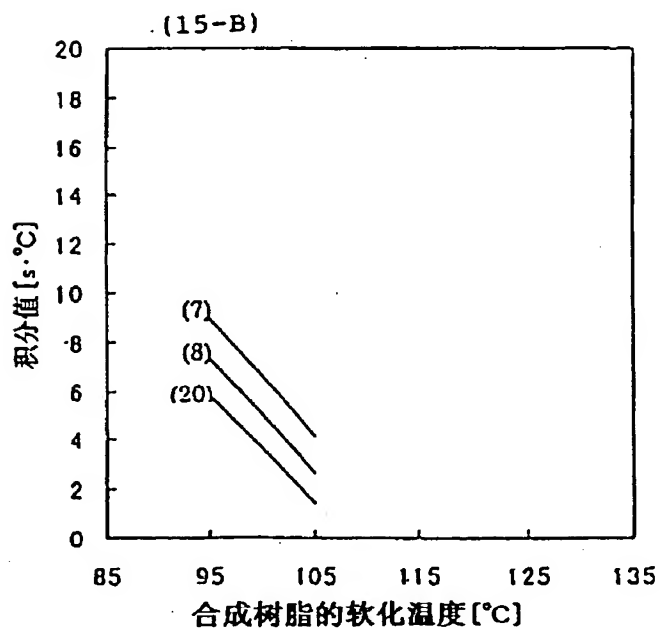
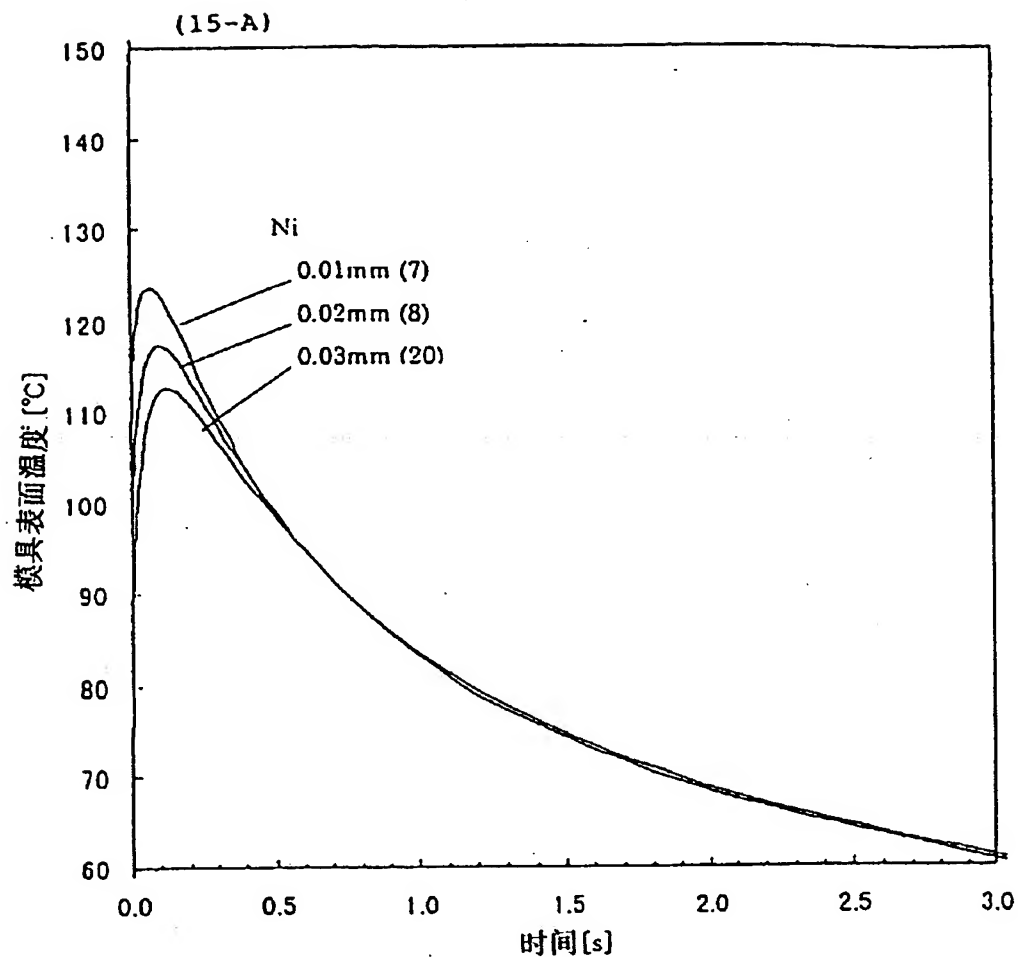
成型制品厚度 2mm
PI 厚度 0.3mm
树脂温度 240°C
主模具温度 50°C

图14



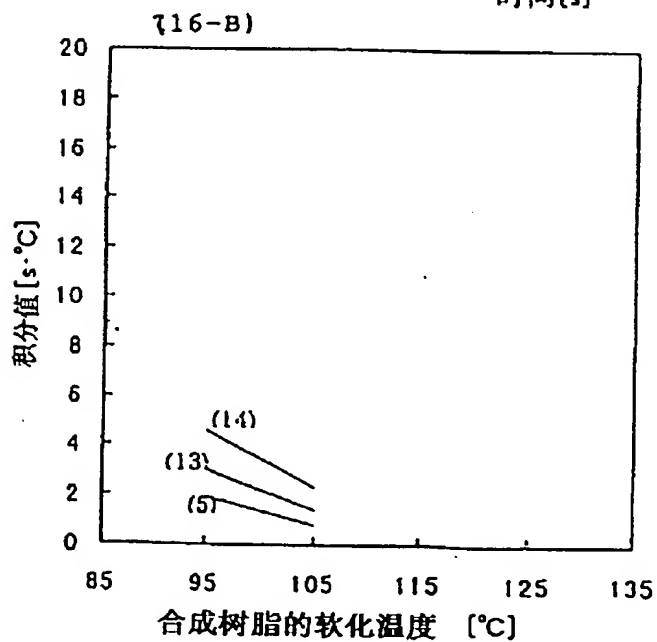
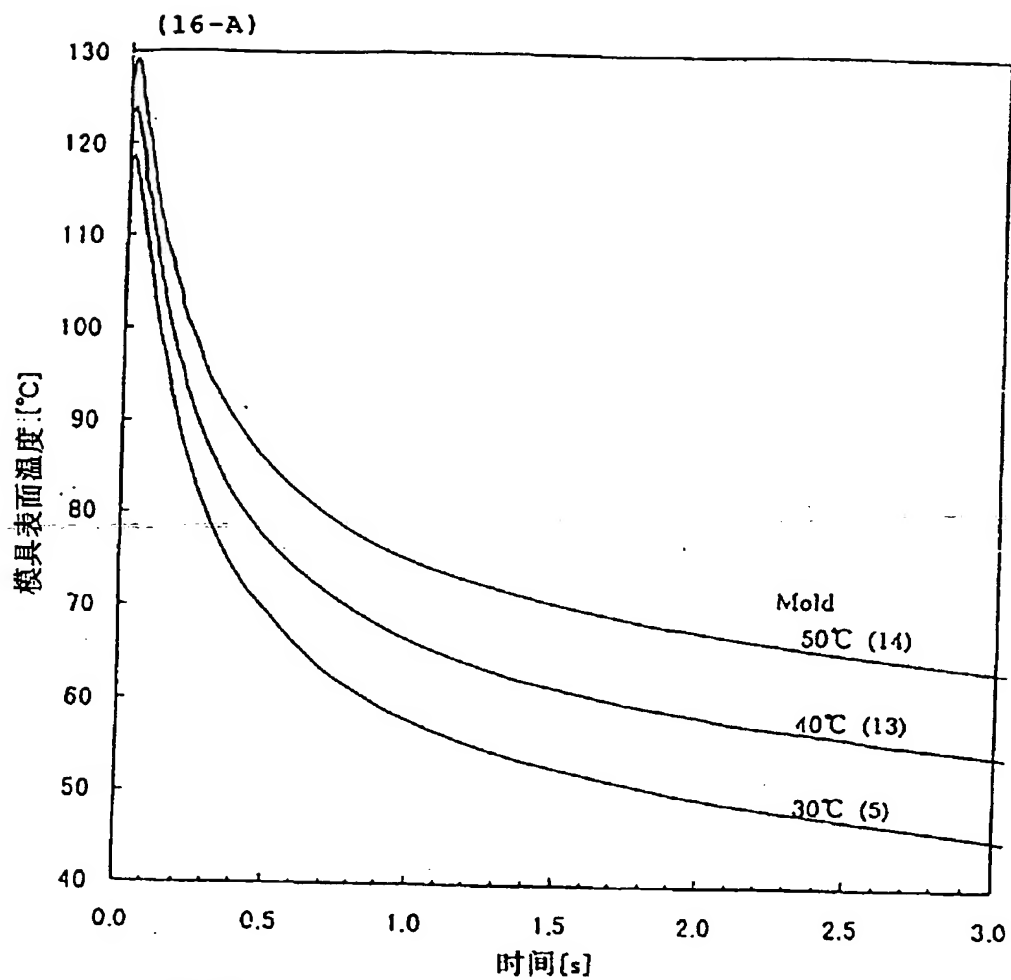
成型制品厚度 2mm
PI 厚度 0.2mm
树脂温度 240°C
主模具温度 50°C

图15



成型制品厚度 2mm
PI 厚度 0.2mm
树脂温度 240°C
主模具温度 30°C

图16



成型制品厚度 2mm
PI 厚度 0.1mm
Ni 厚度 0.01mm
树脂温度 240°C

图17

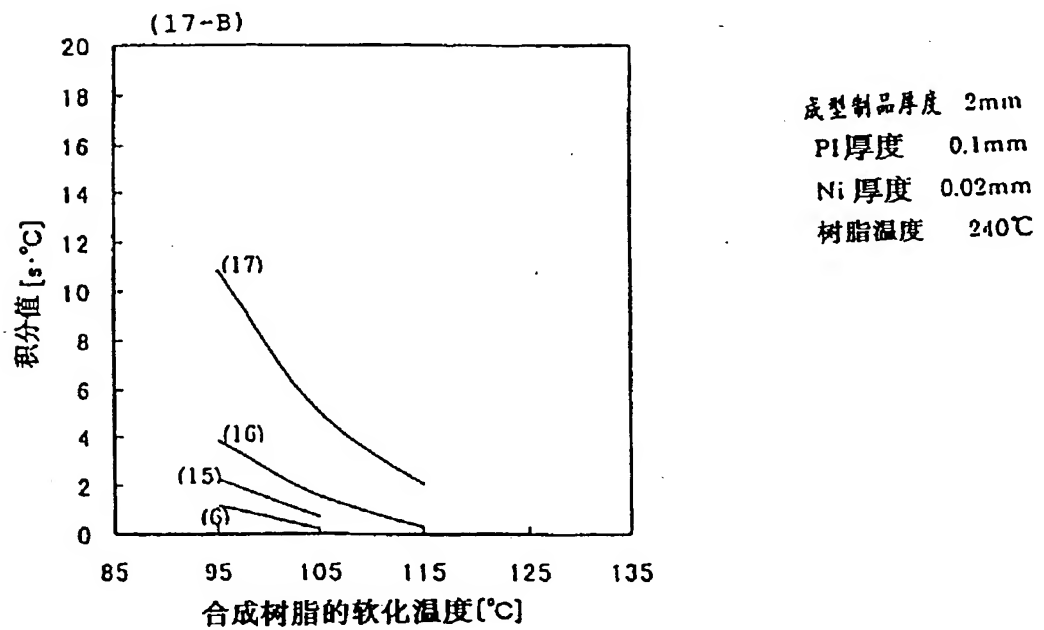
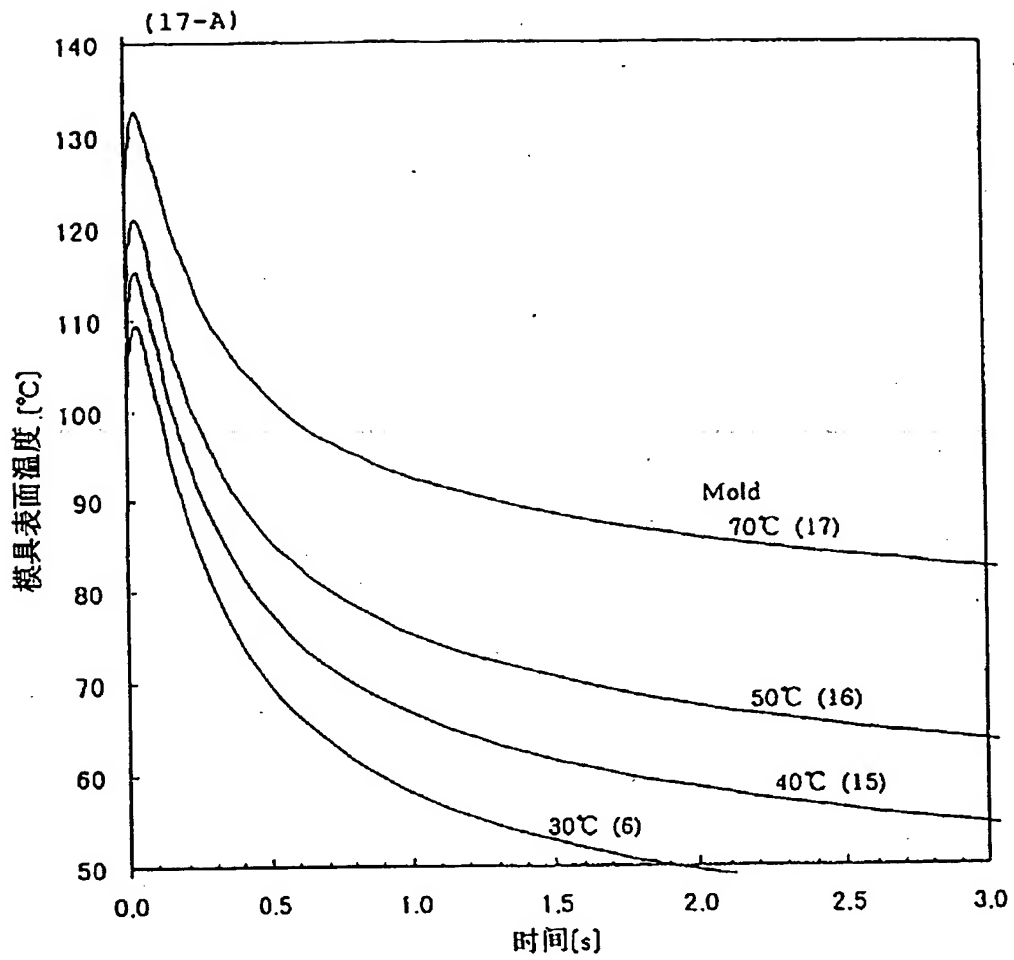


图18

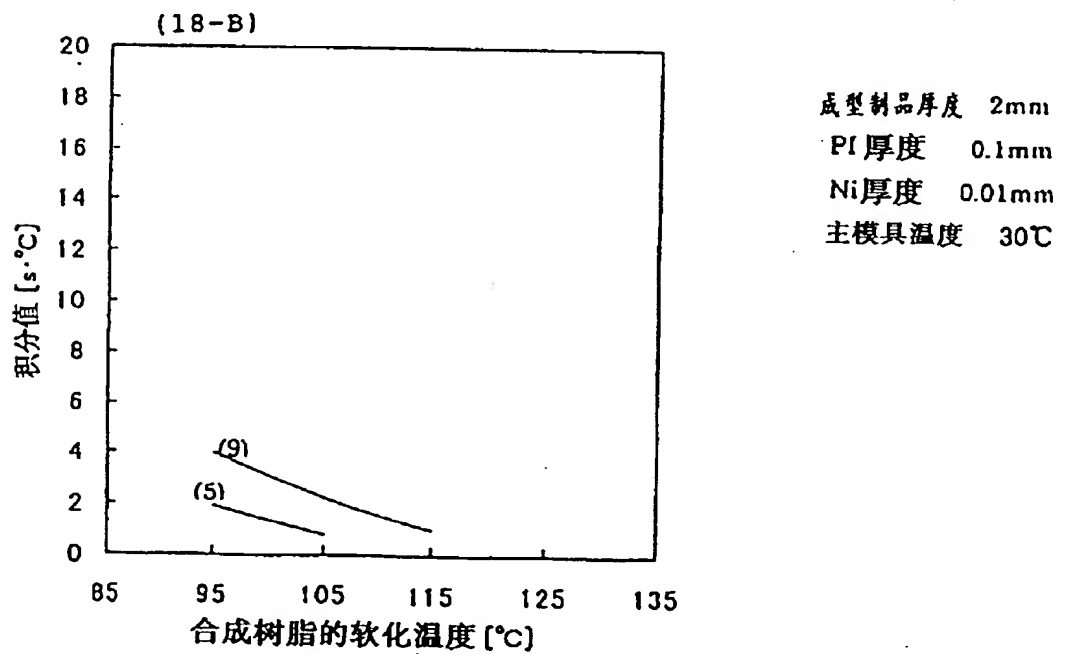
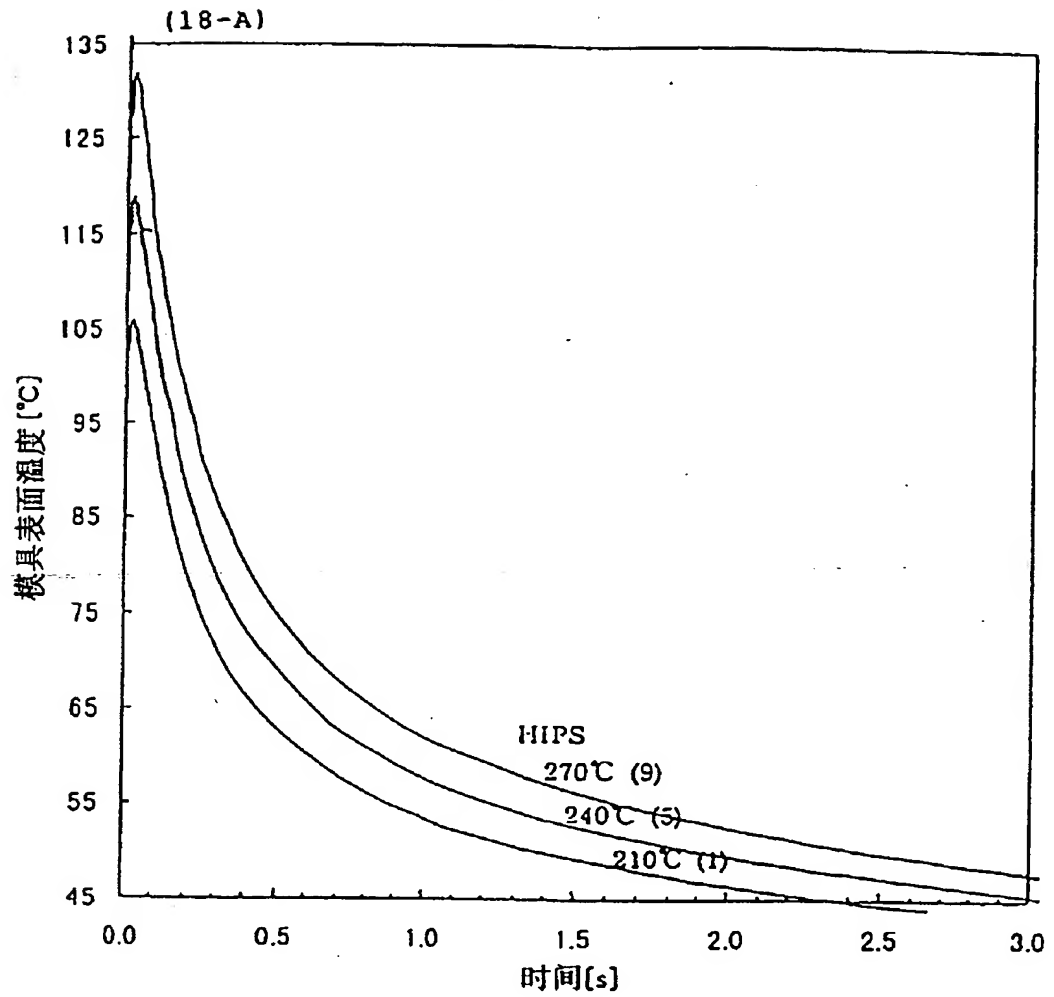
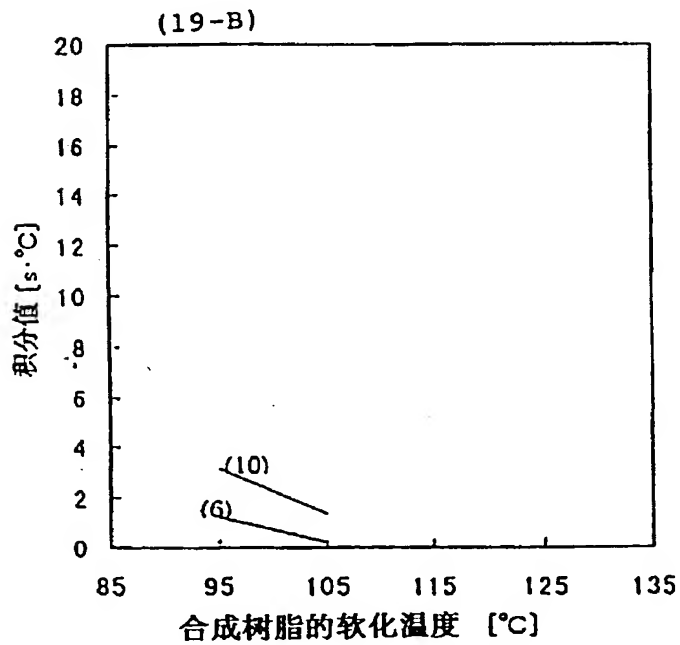
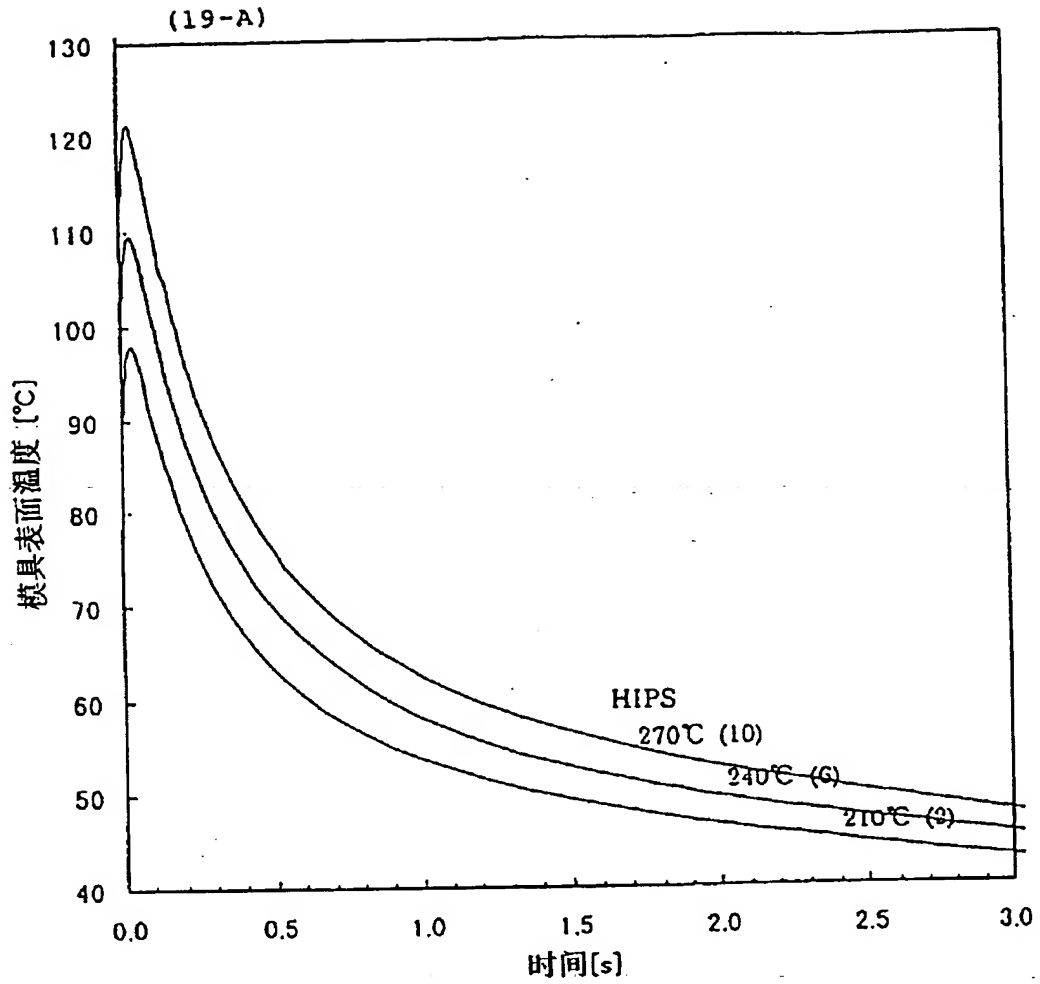


图19



成型制品厚度 2mm
PI 厚度 0.1mm
Ni 厚度 0.02mm
主模具温度 30°C

图20

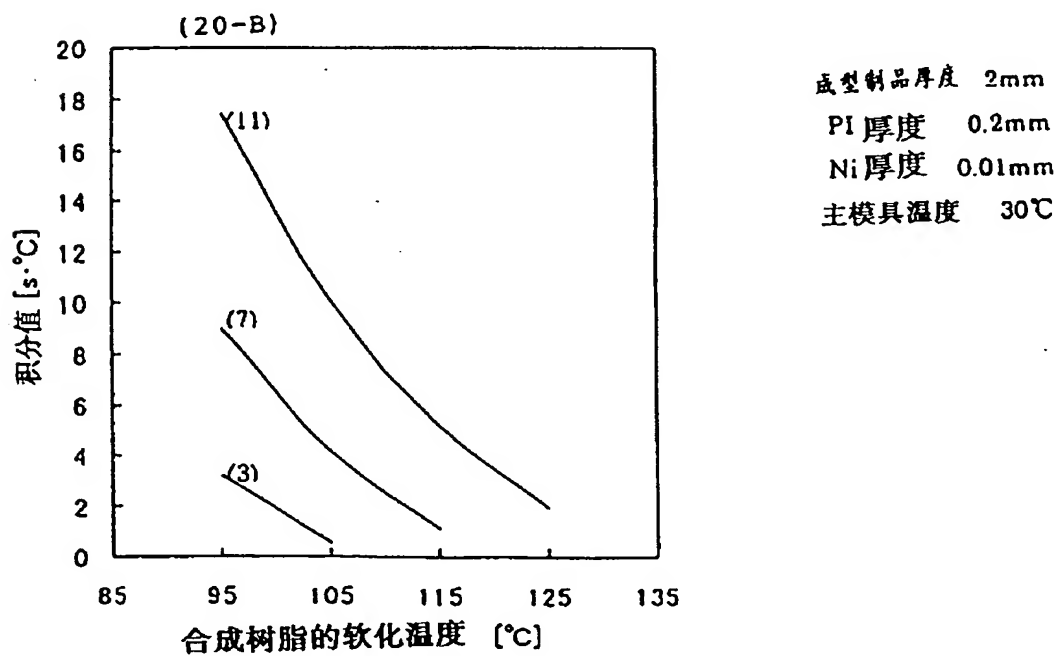
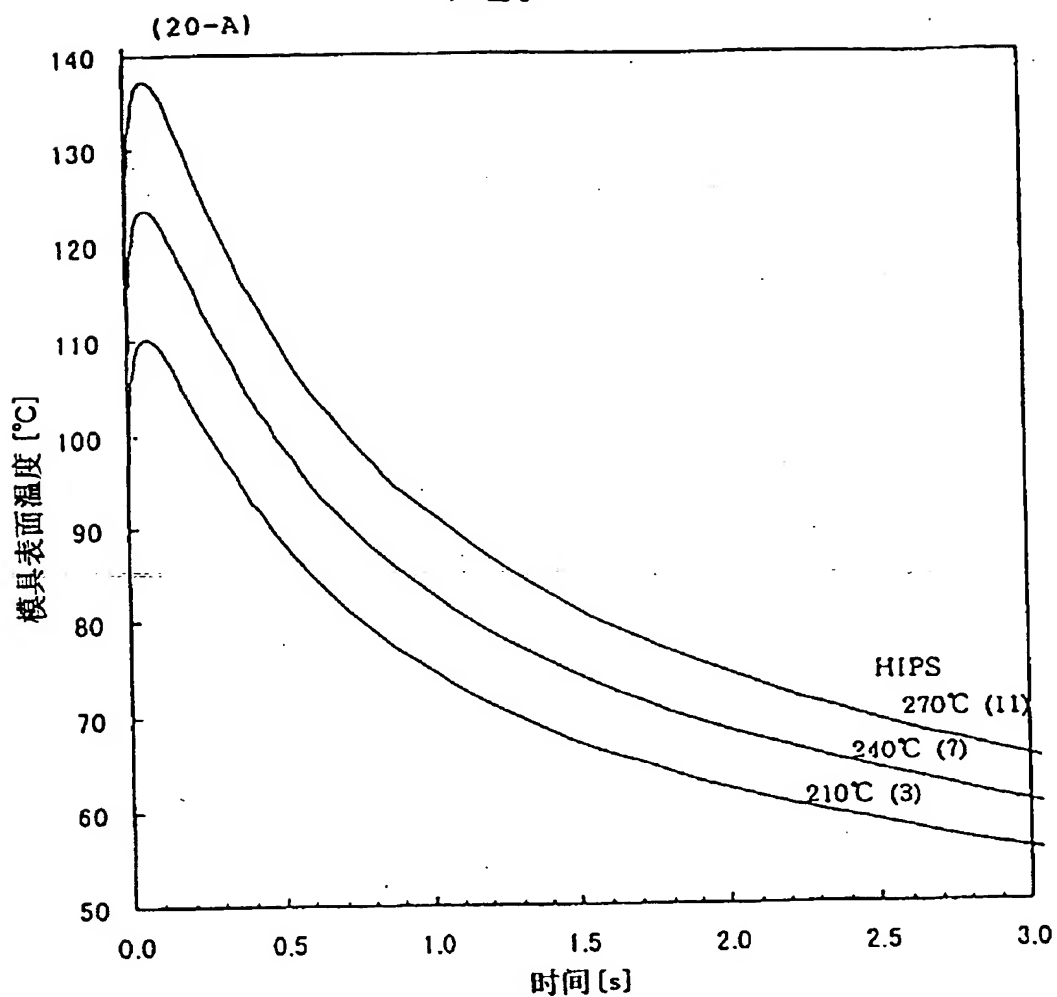
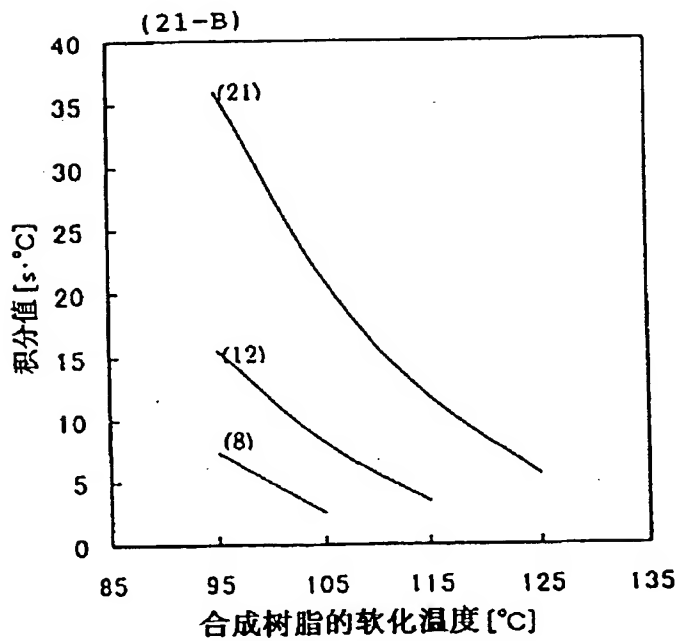
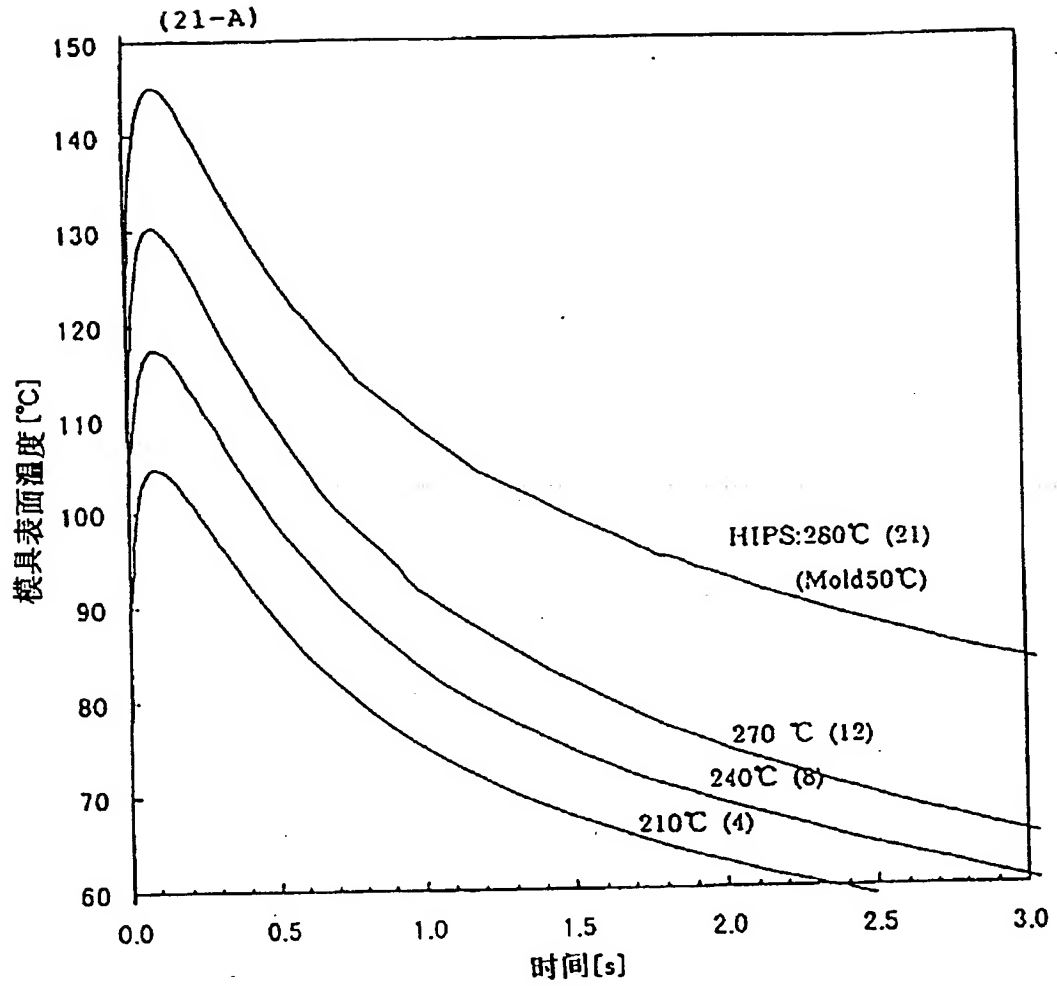


图21



成型制品厚度 2mm
PI厚度 0.2mm
Ni厚度 0.02mm
主模具温度 30°C

图22

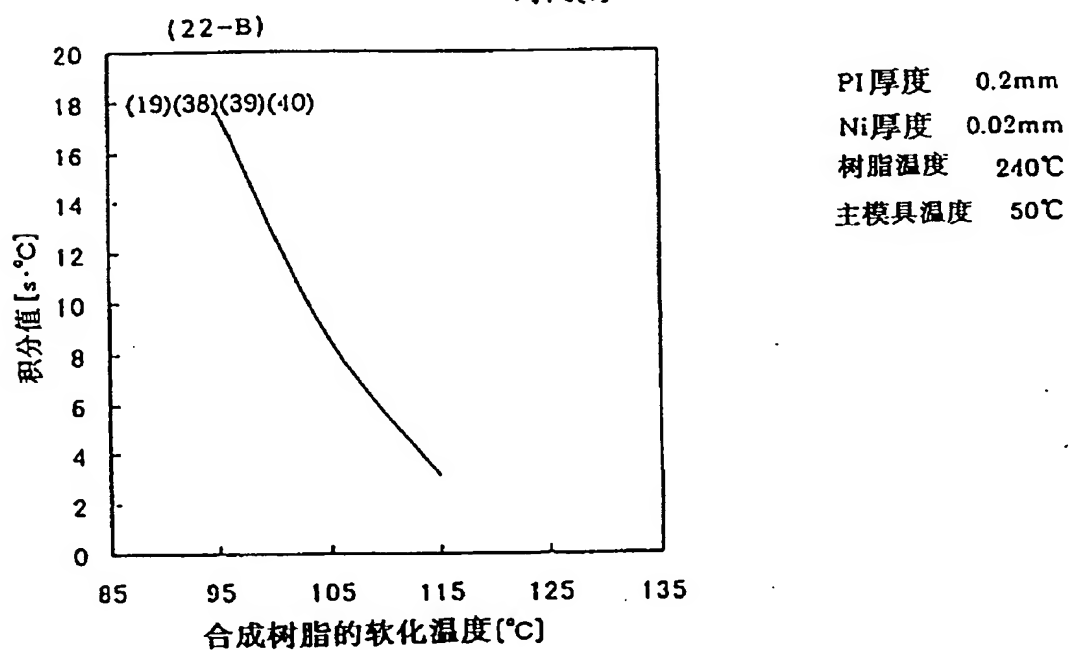
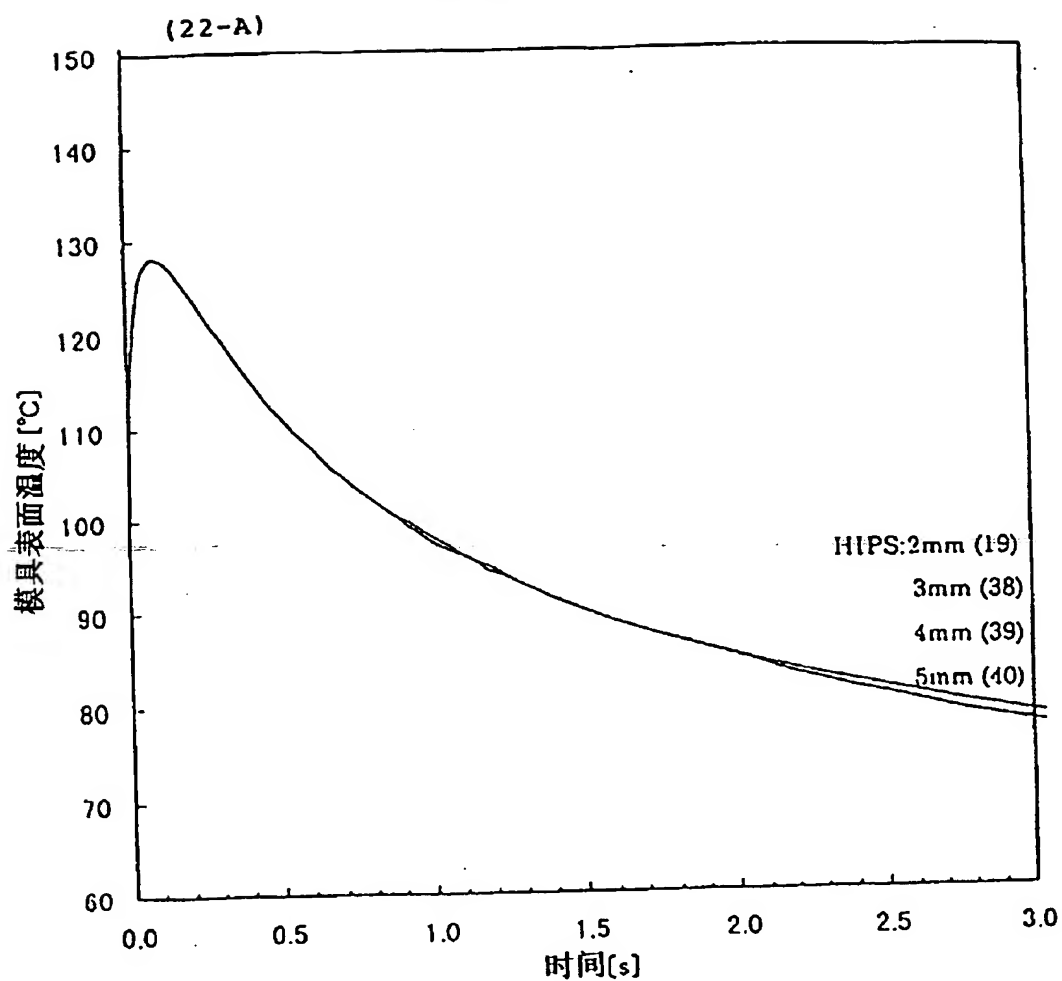
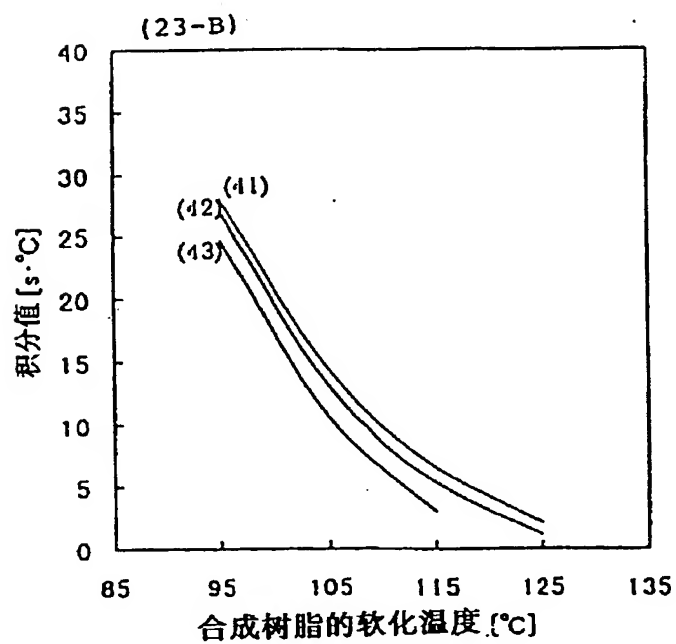
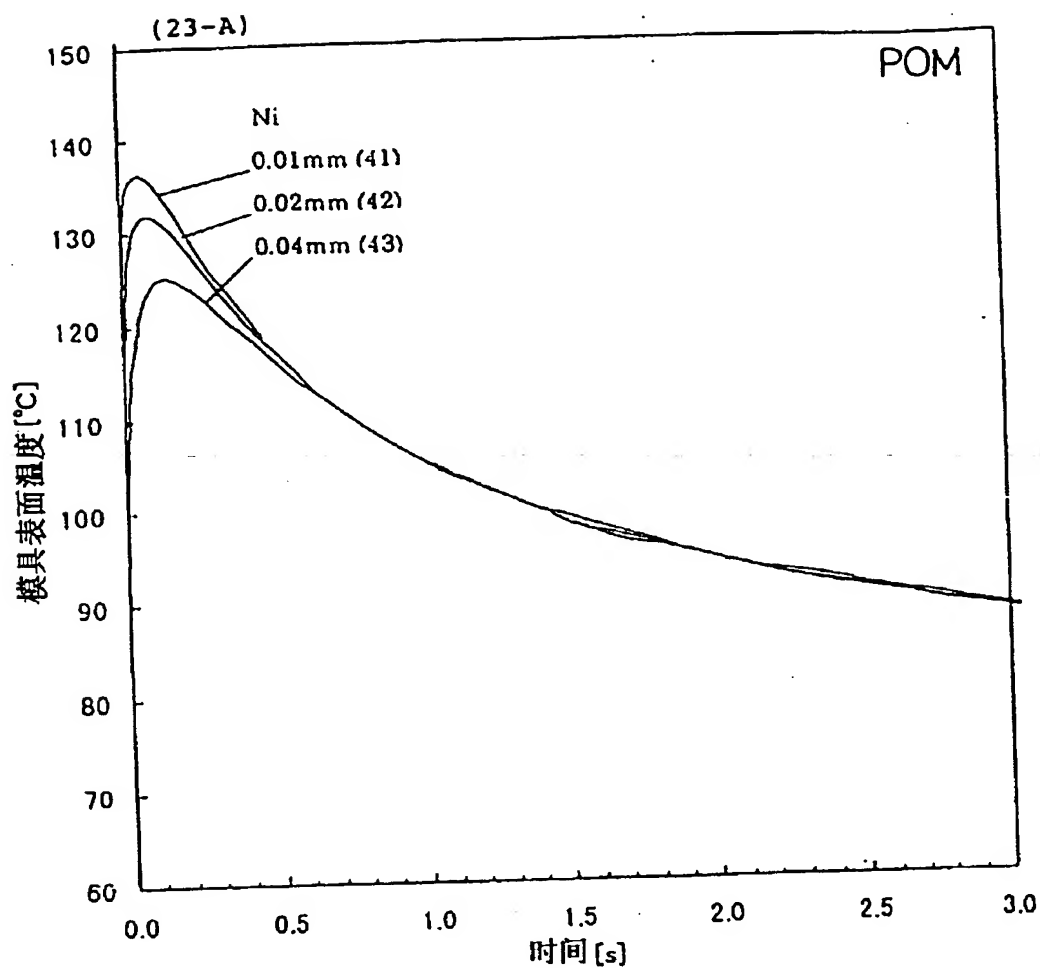
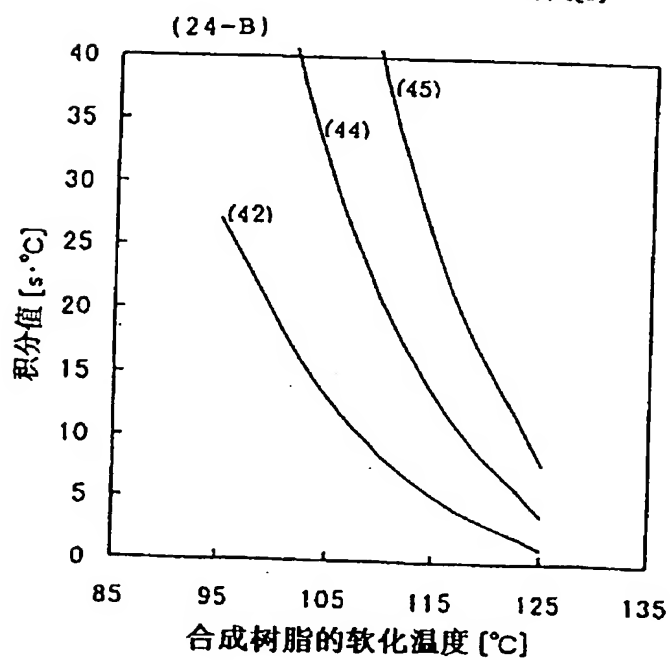
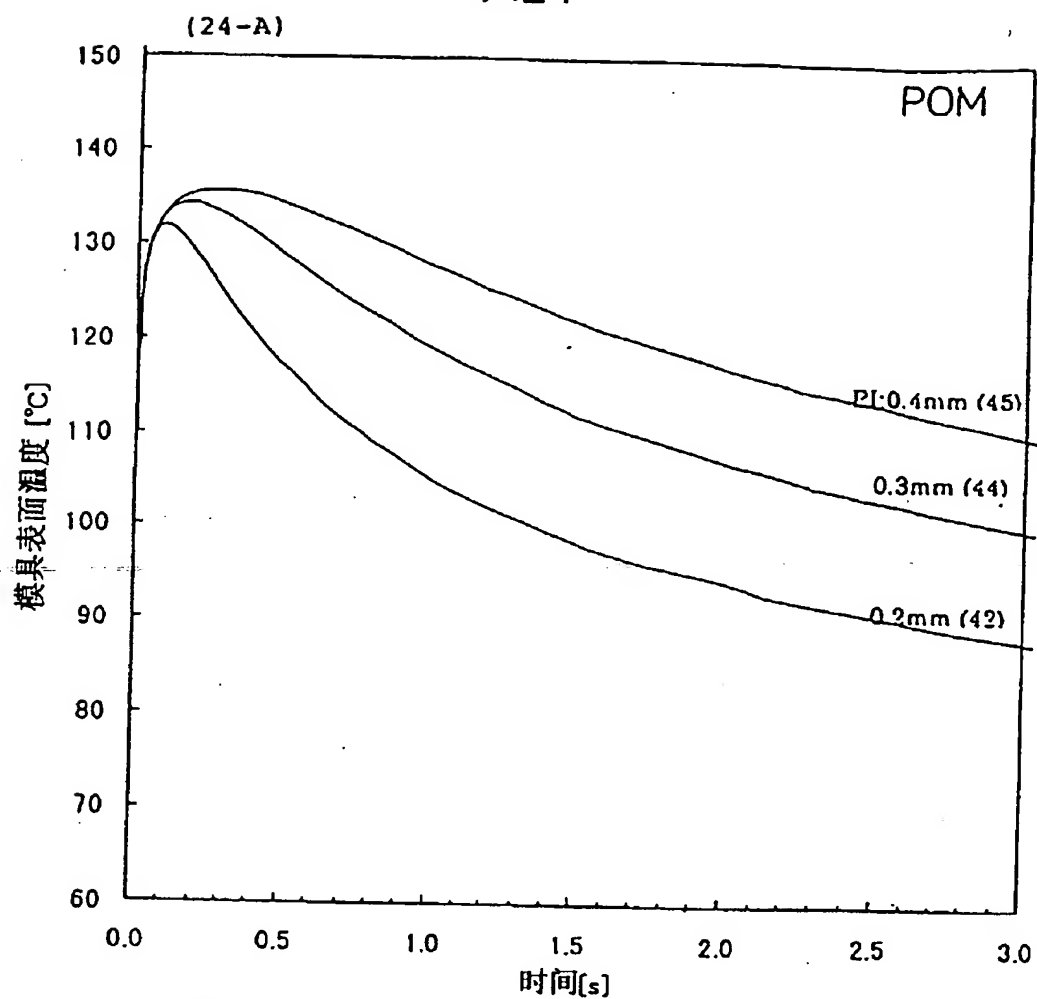


图 23



成型制品厚度 2mm
PI 厚度 0.2mm
树脂温度 200°C
主模具温度 60°C

图24



成型制品厚度 2mm
 Ni厚度 0.02mm
 树脂温度 200℃
 主模具温度 60℃

图25

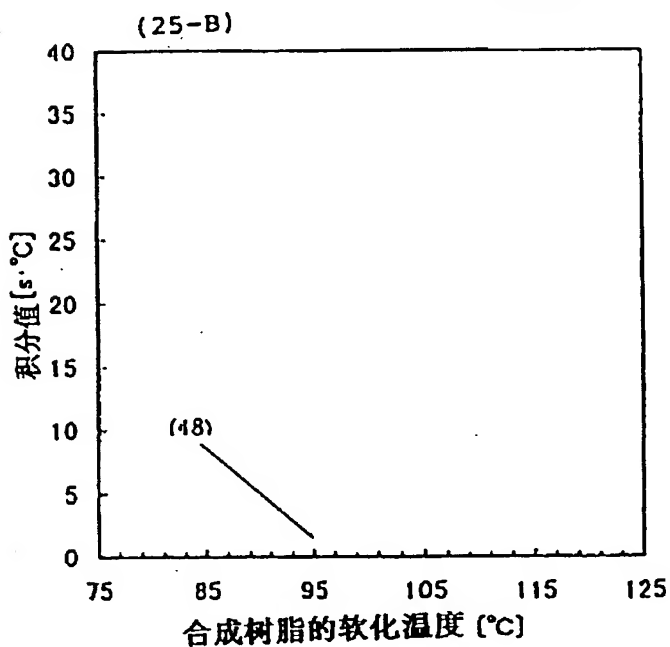
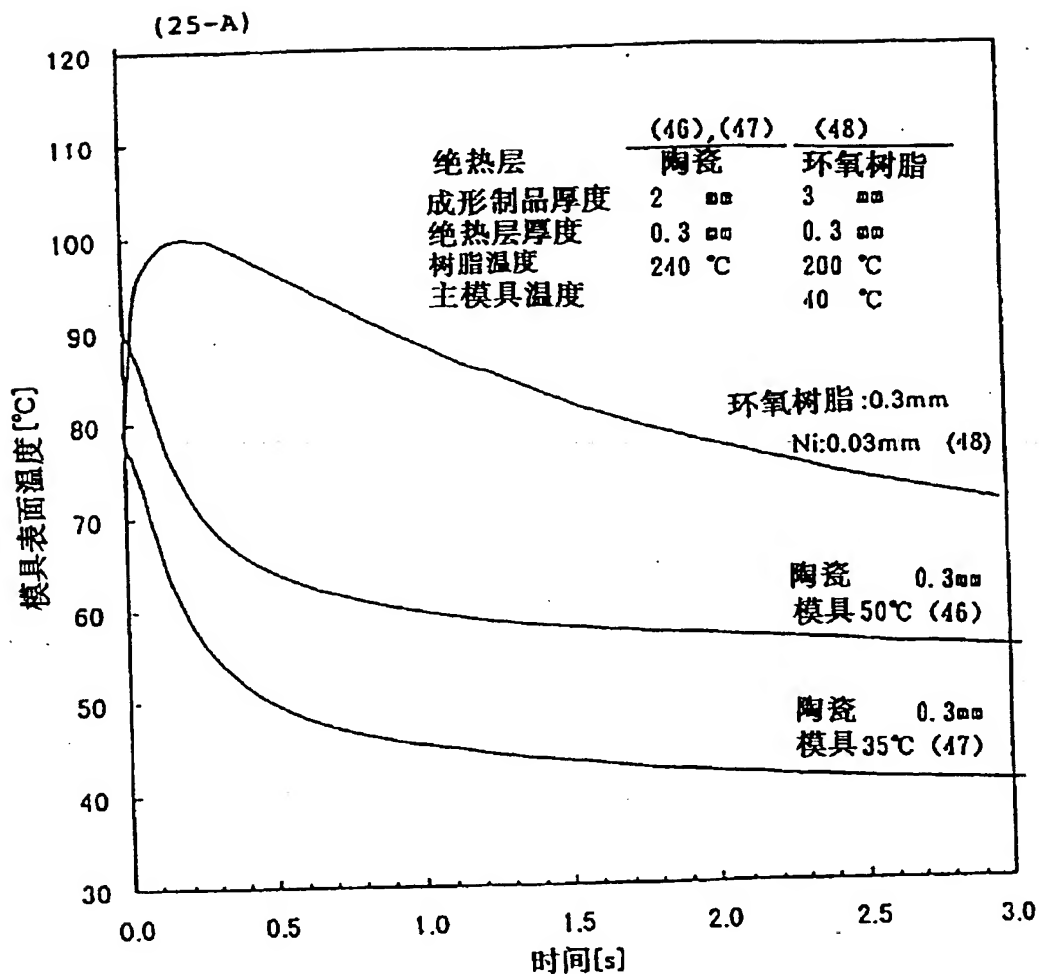


图26

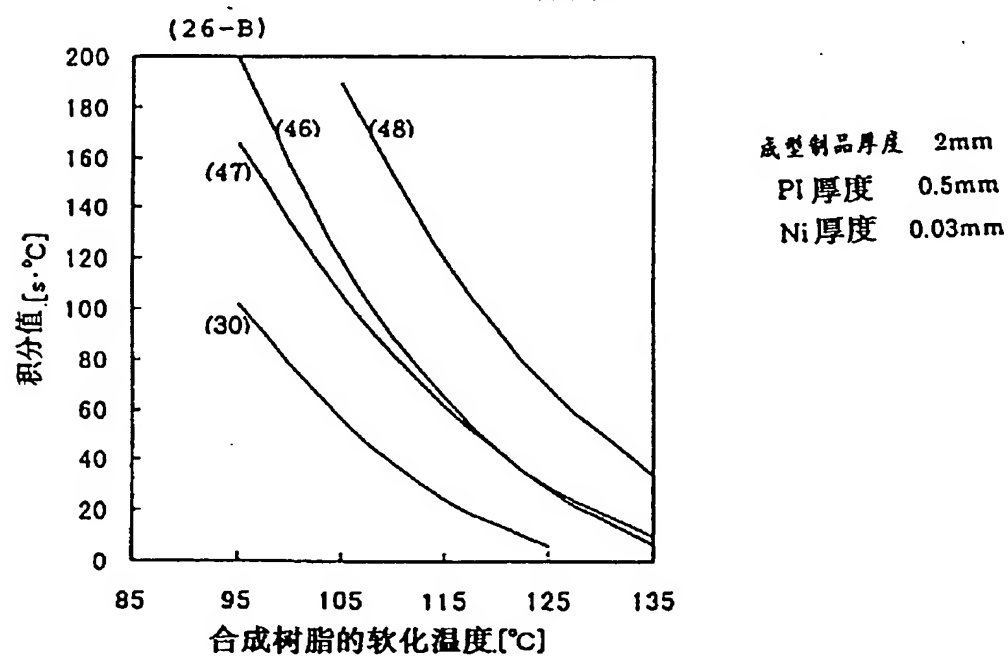
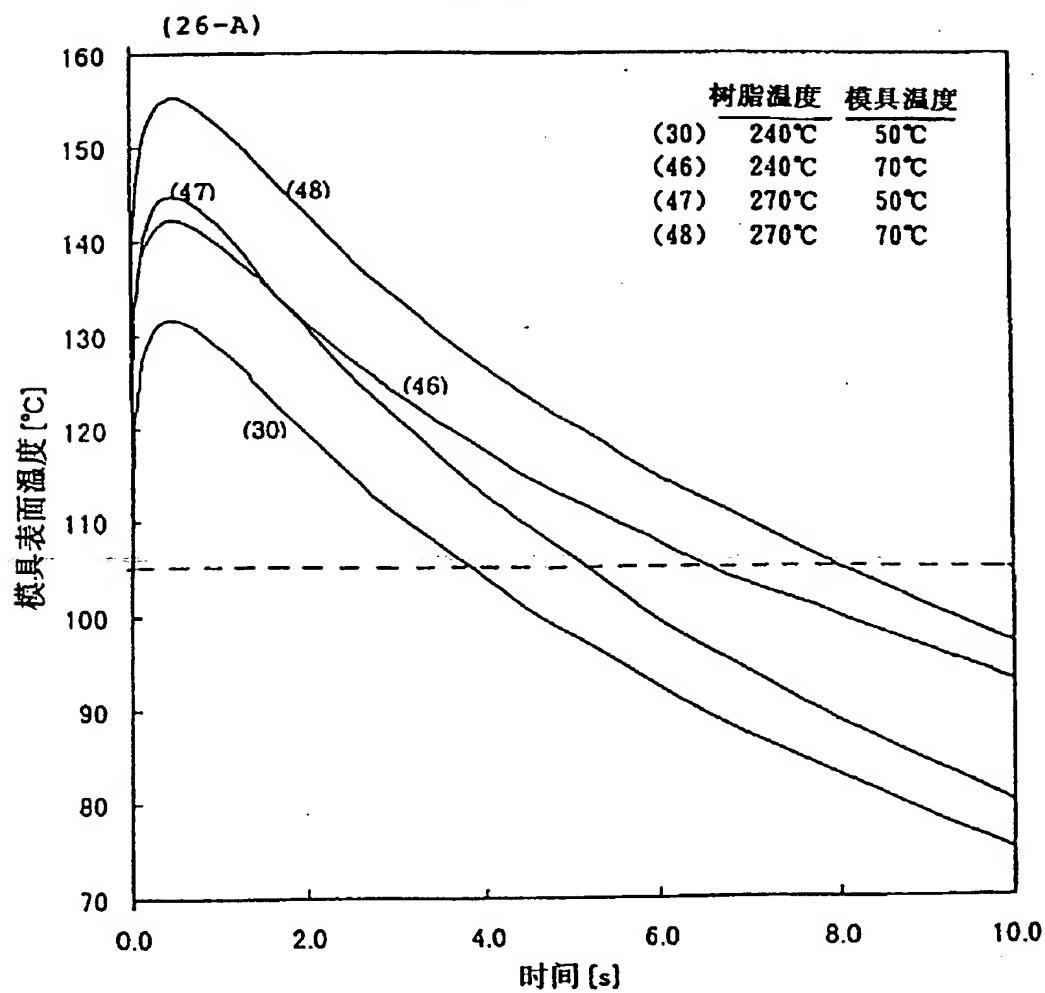


图27

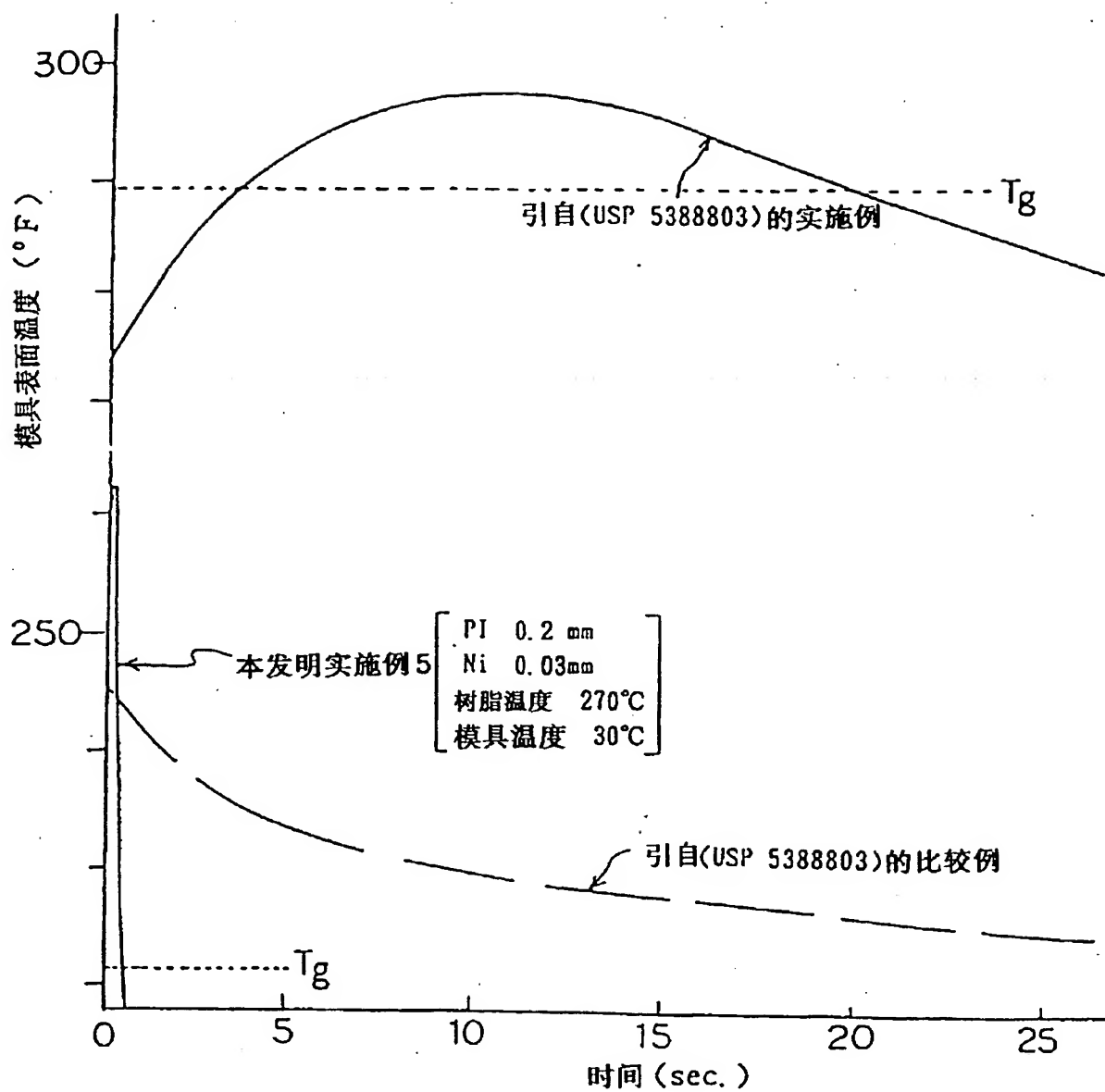


图28

导热率(λ)的温度依赖性

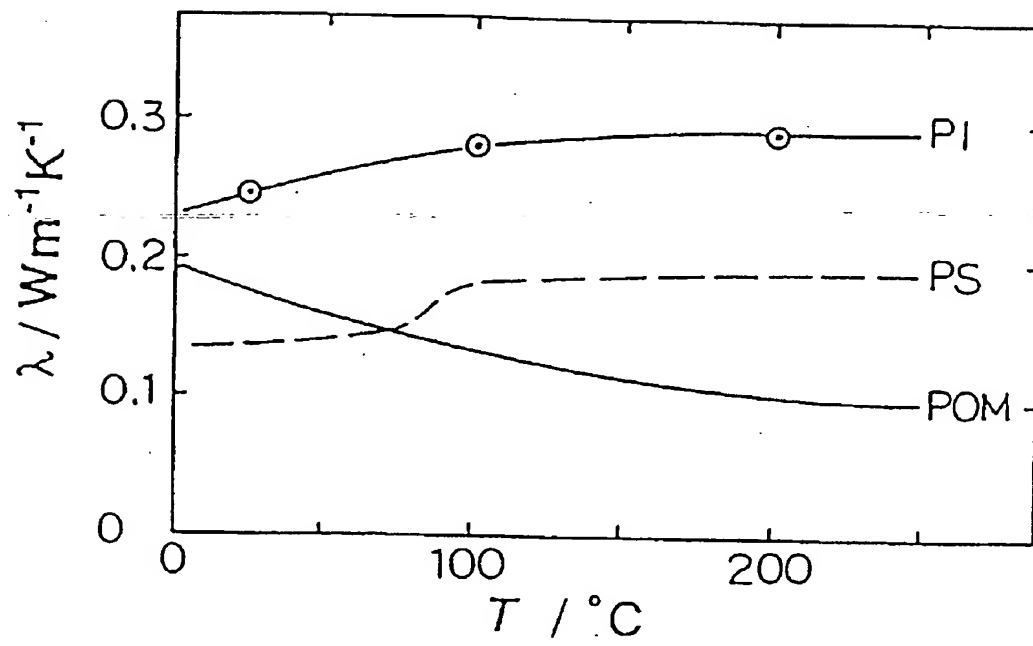


图29

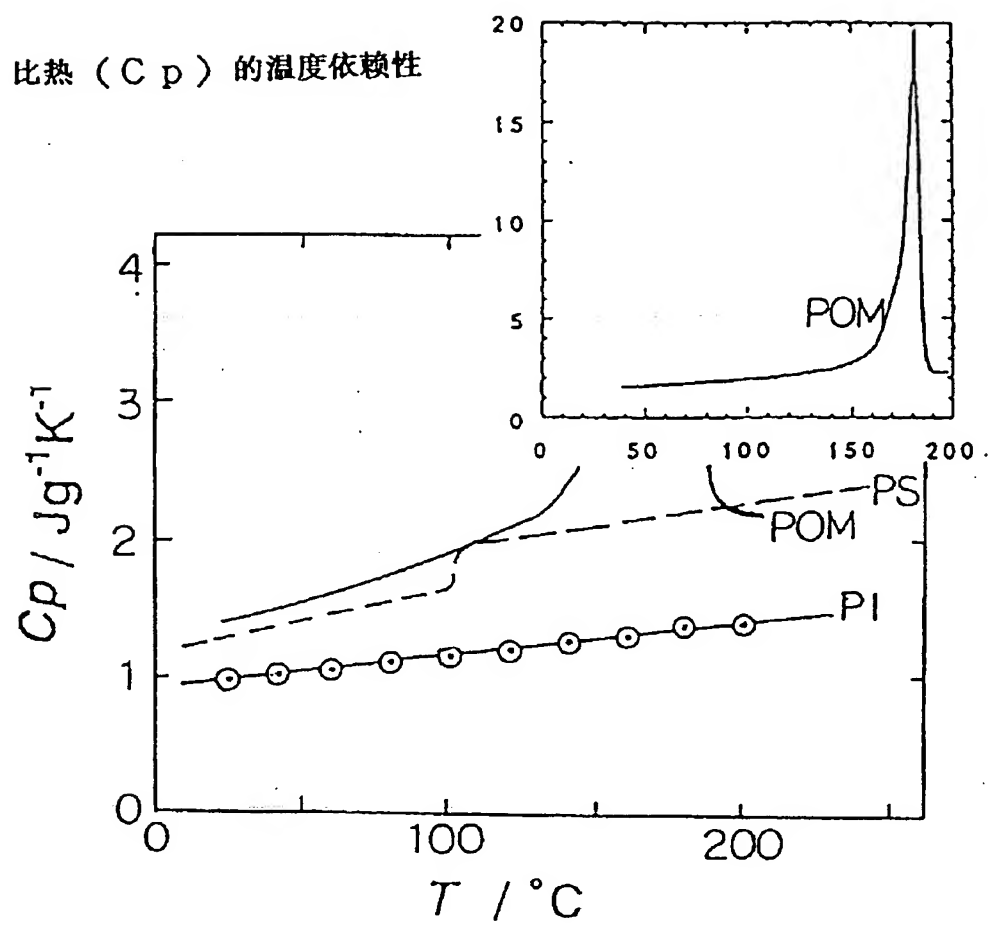


图30

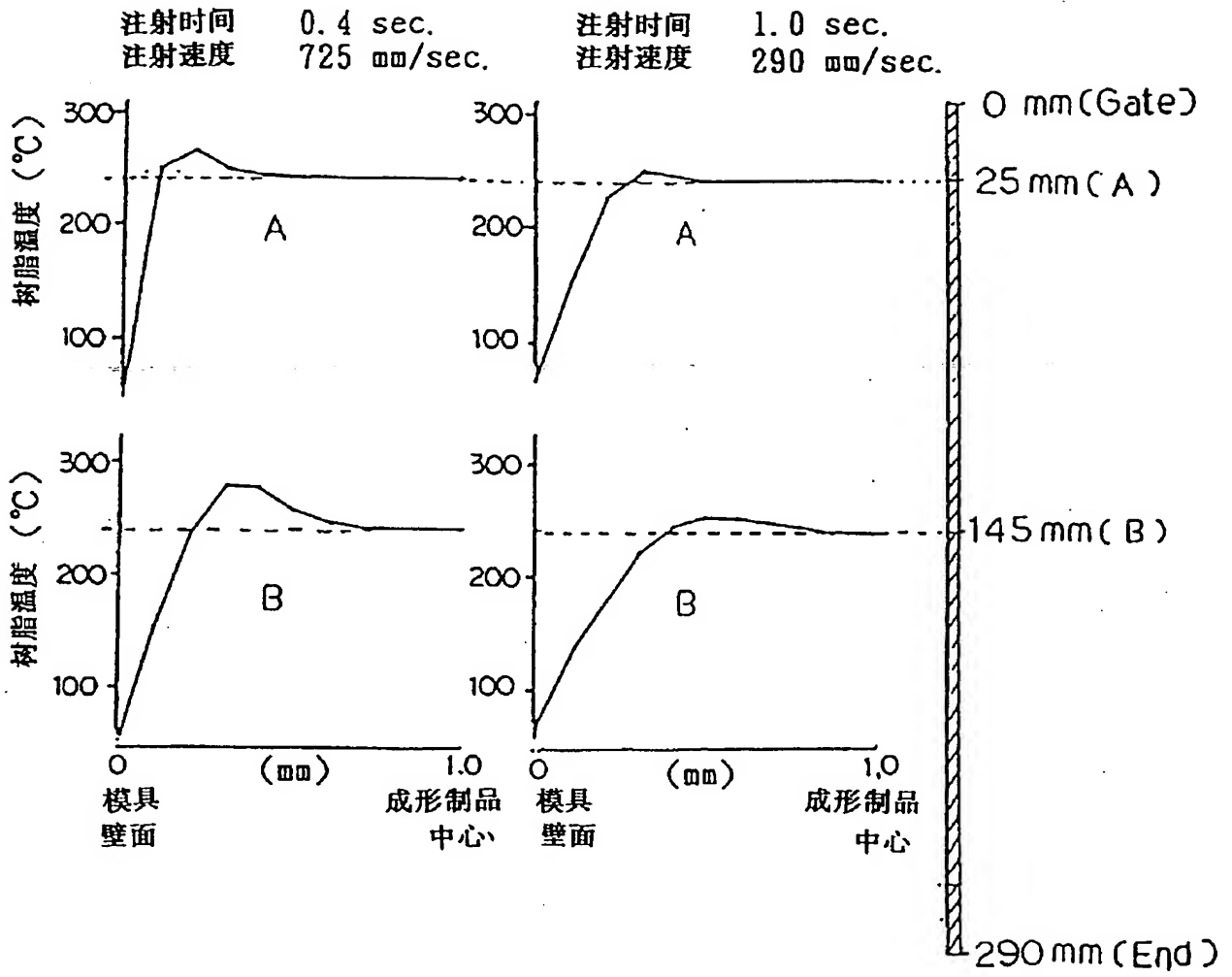


图31

树脂温度与光泽度的关系

树脂 : HIPS 495

成型制品厚度 : 2 mm

注射速度 : 50 mm/sec.

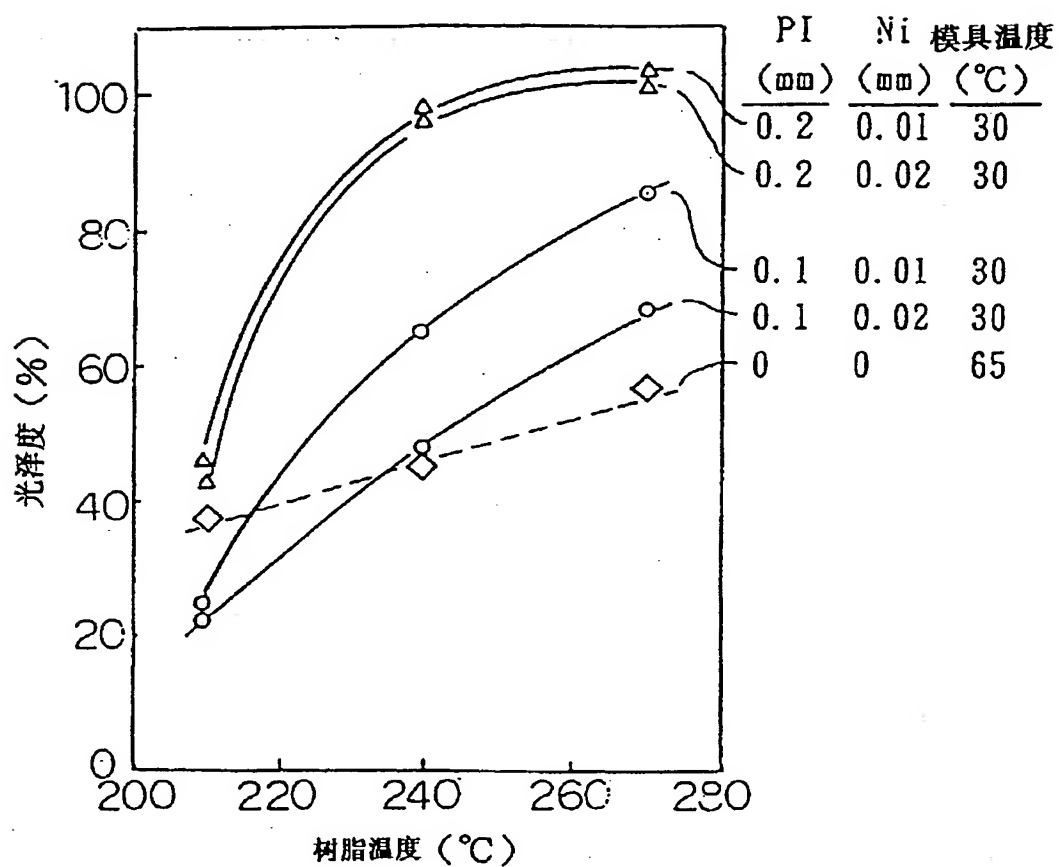


图32

积分值(ΔH)与光泽度的关系

树脂 : HIPS 495
 成形制品厚度 : 2 mm
 PI厚度 : 0.1 & 0.2 mm
 Ni厚度 : 0.01 ~ 0.03 mm
 树脂温度 : 210 ~ 270 °C
 模具温度 : 30 ~ 50 °C
 树脂流动速度 : 50 mm/sec.

○ : PI 0.1 mm
 △ : PI 0.2 mm

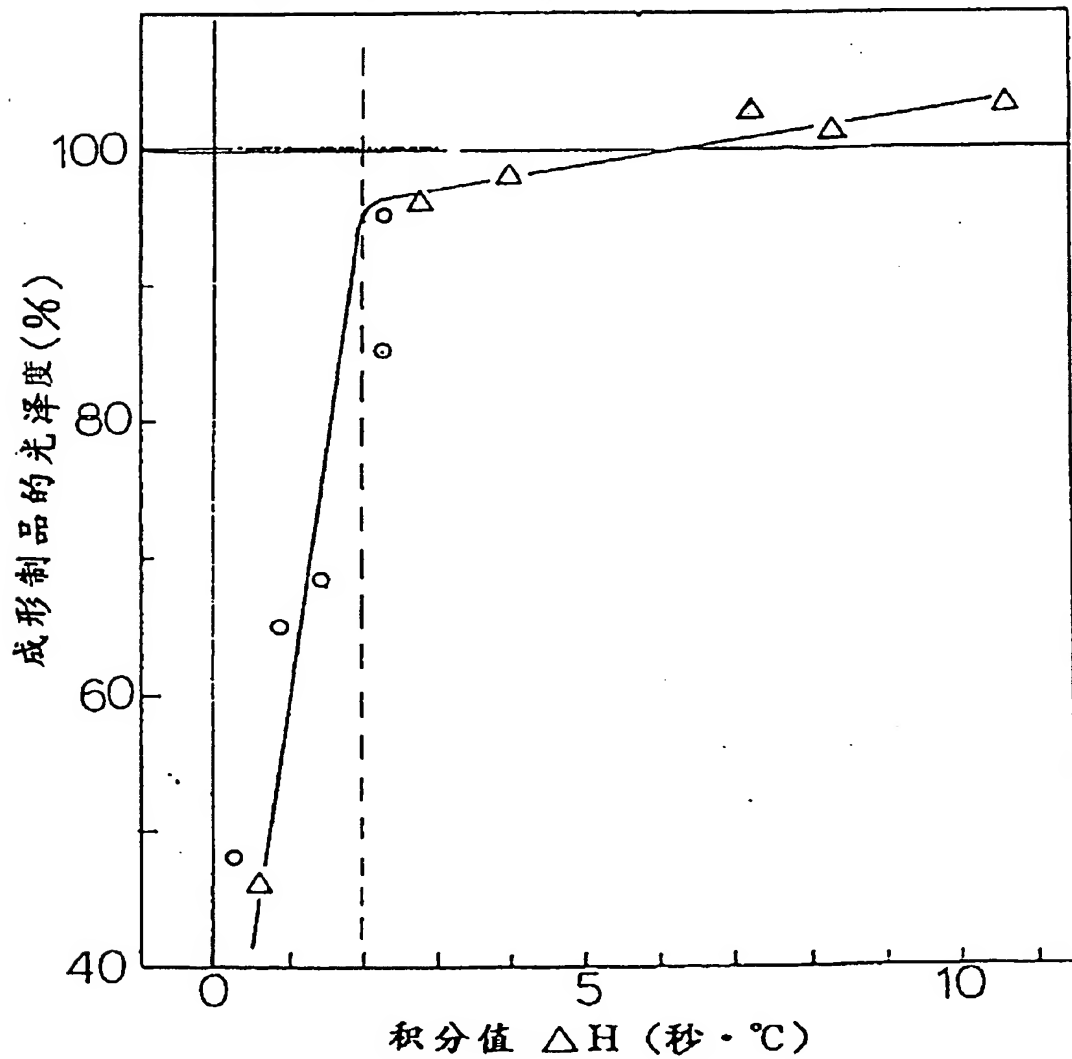


图33

积分值 (Δh) 与光泽度的关系

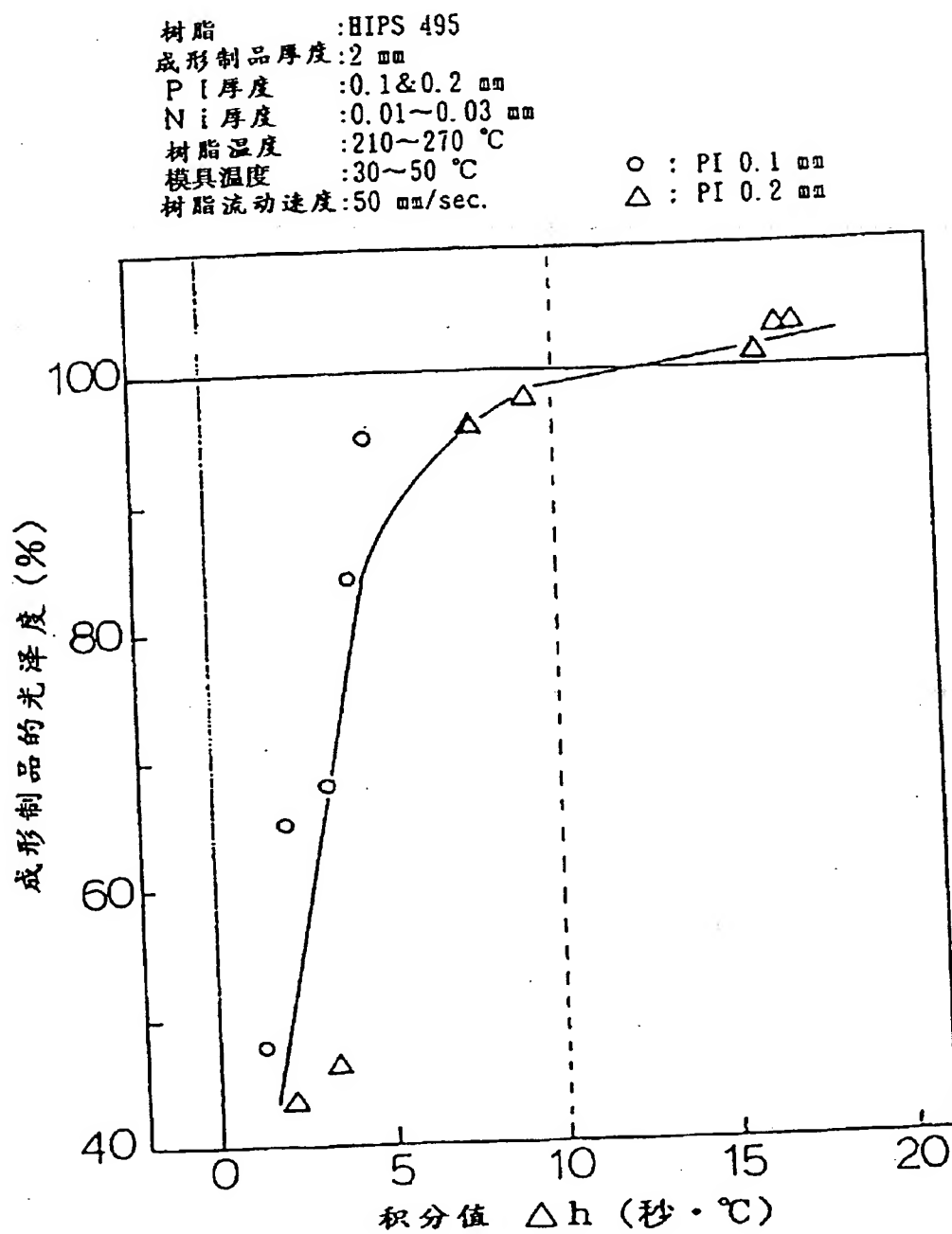


图34

模具温度与成型制品光泽度的关系

树脂: HIPS #495 树脂温度: 240°C

图中的数值表示树脂流动速度

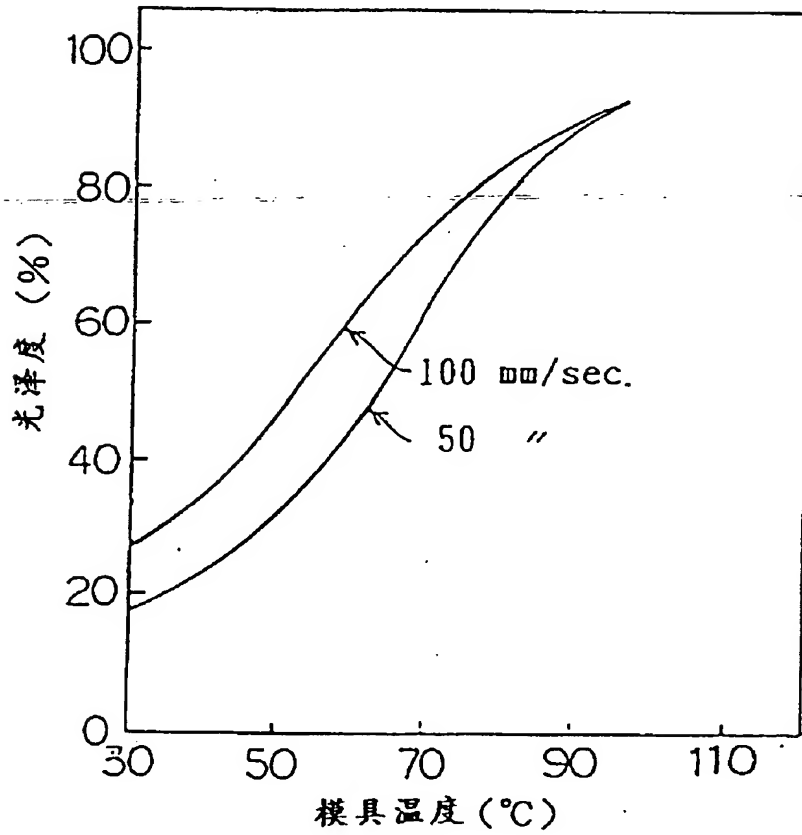


图35

绝热层与金属层之密合界面的截面

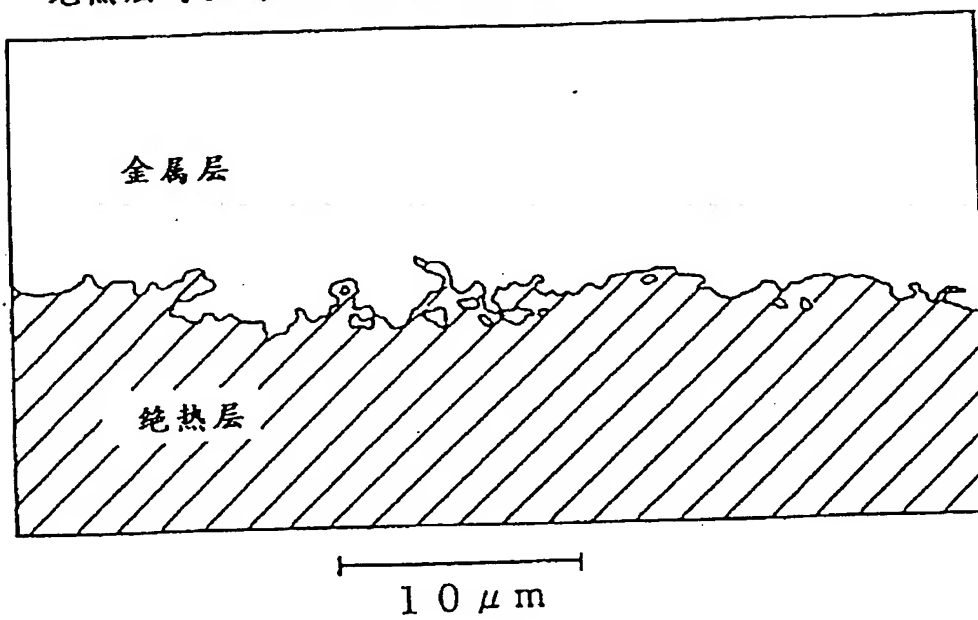


图36

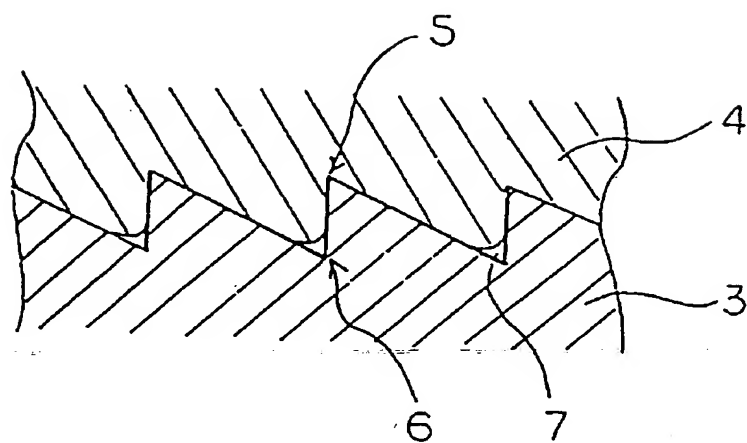


图37

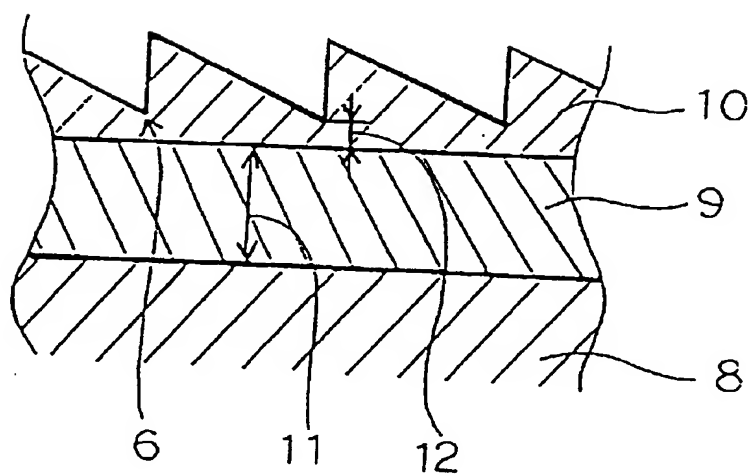


图38

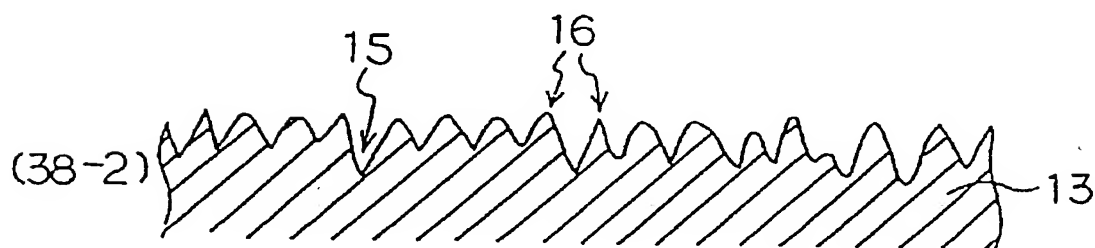
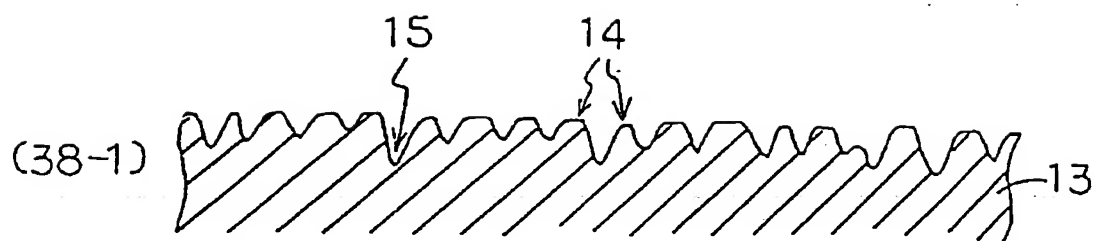


图39

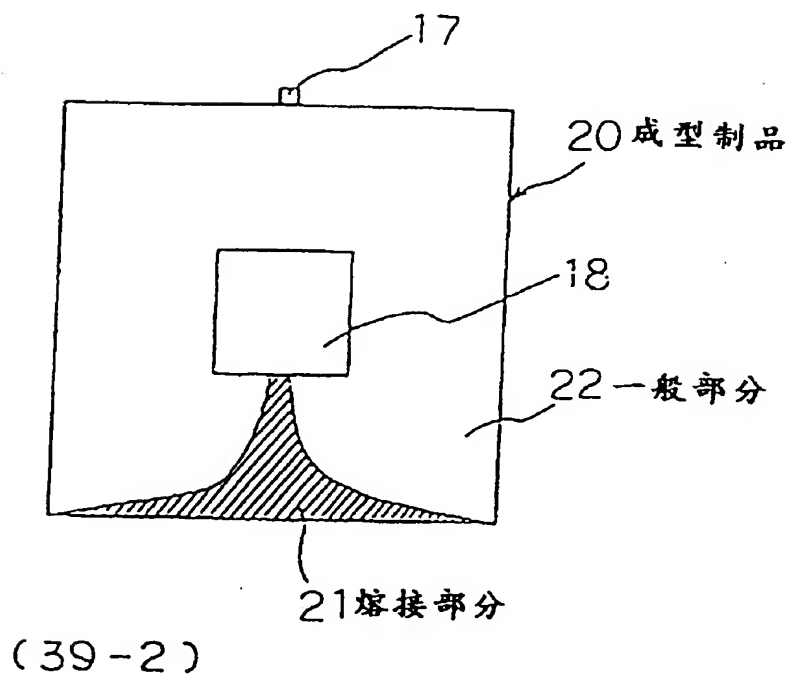
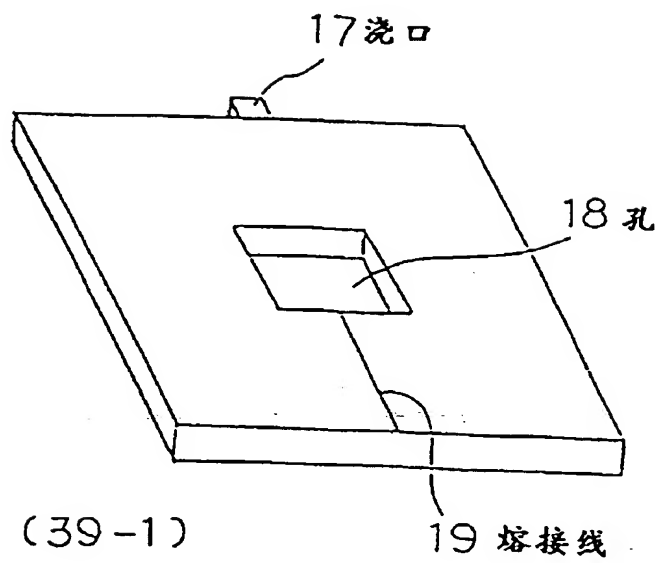


图40

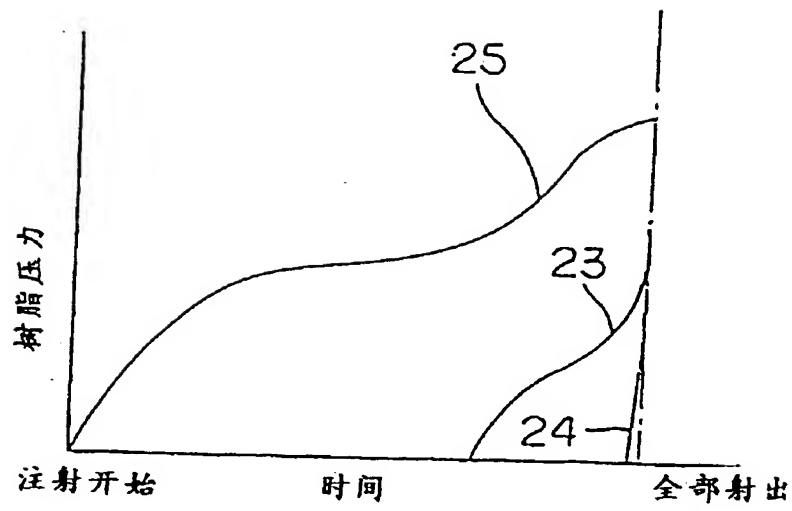


图41

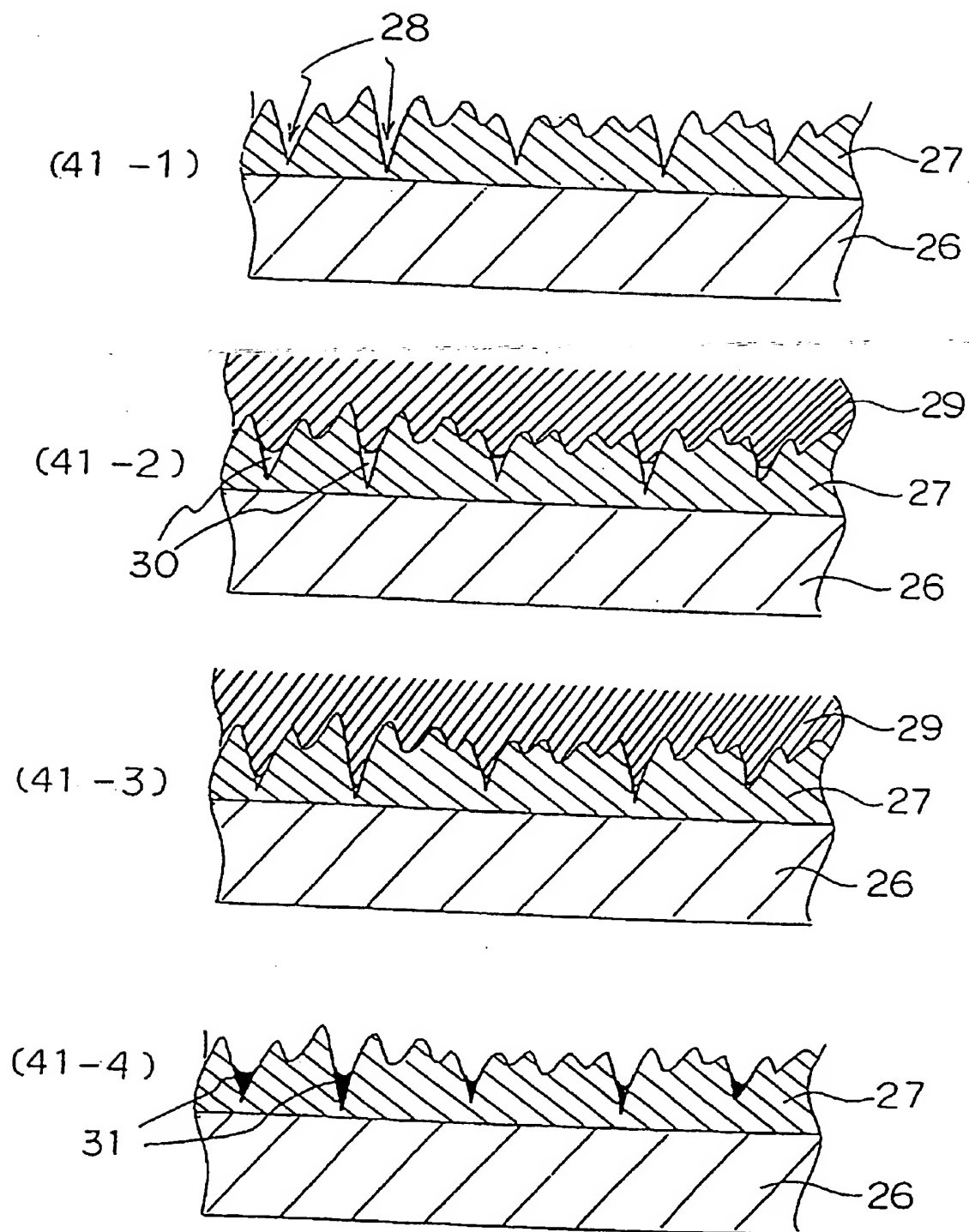


图42

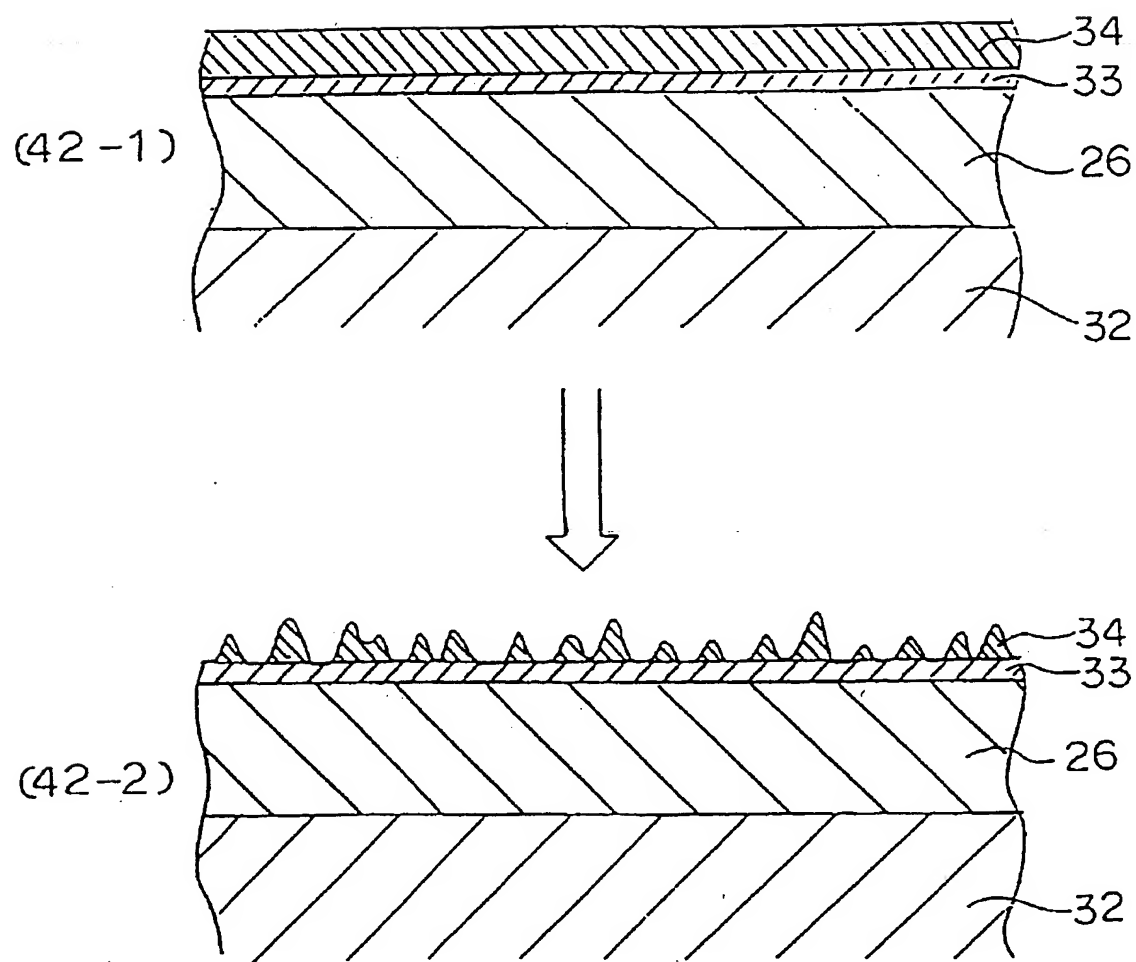


图43

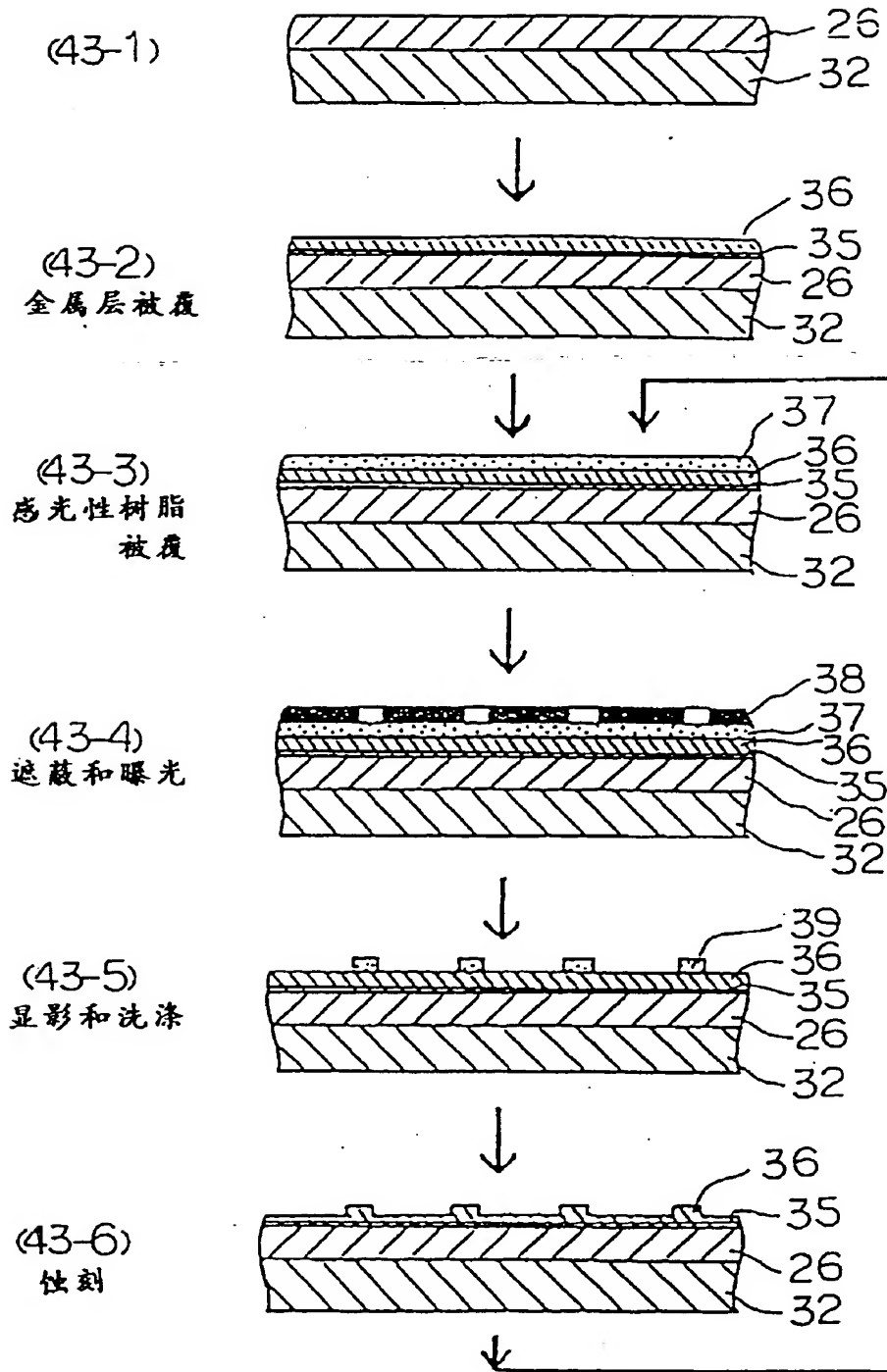


图44

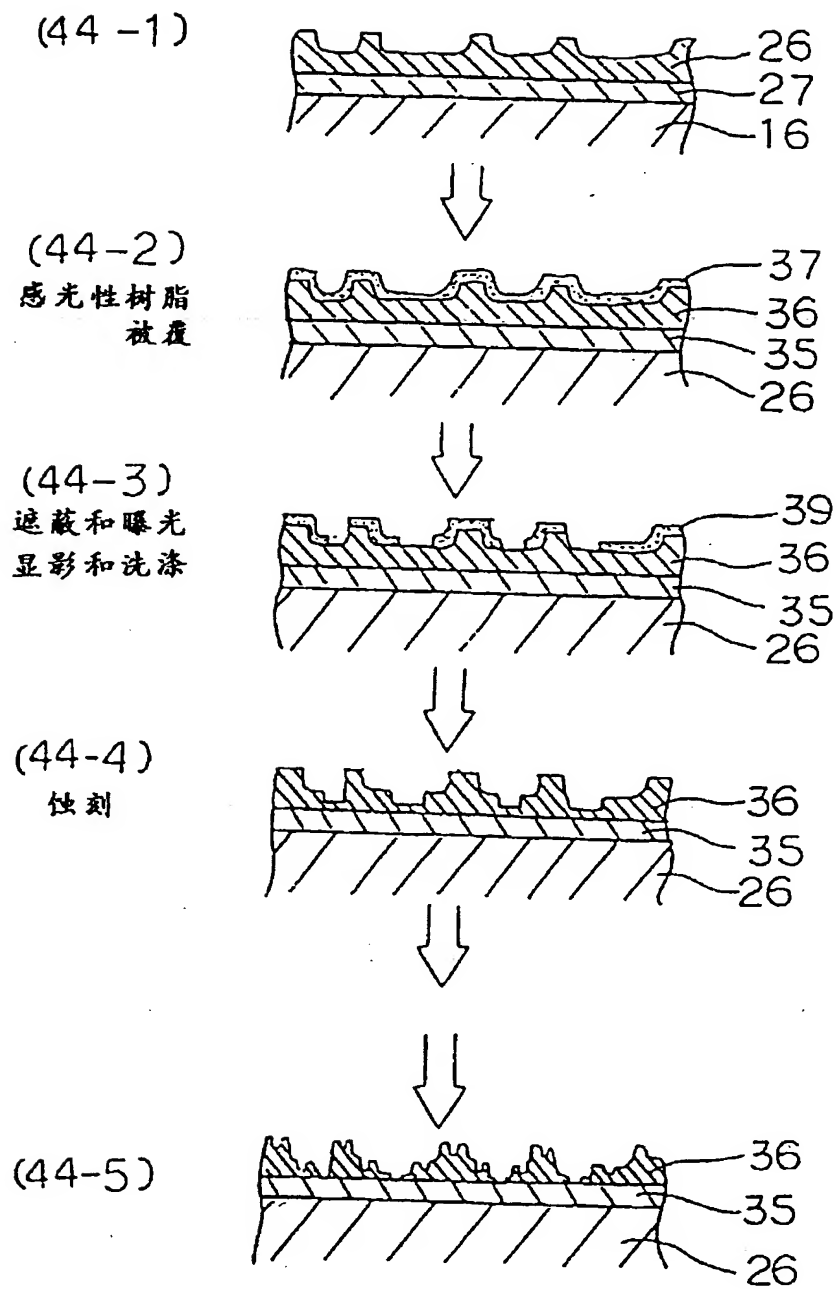


图45

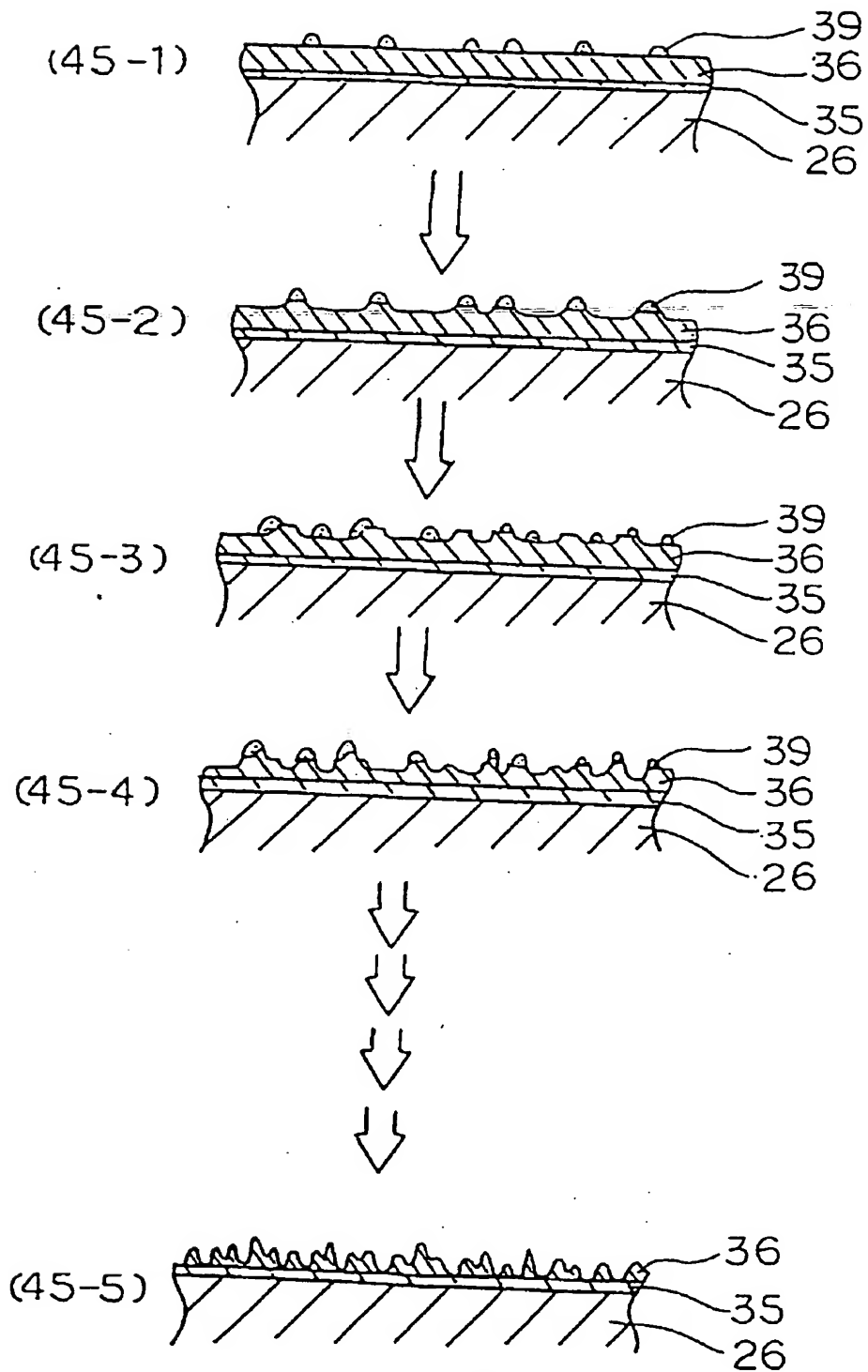
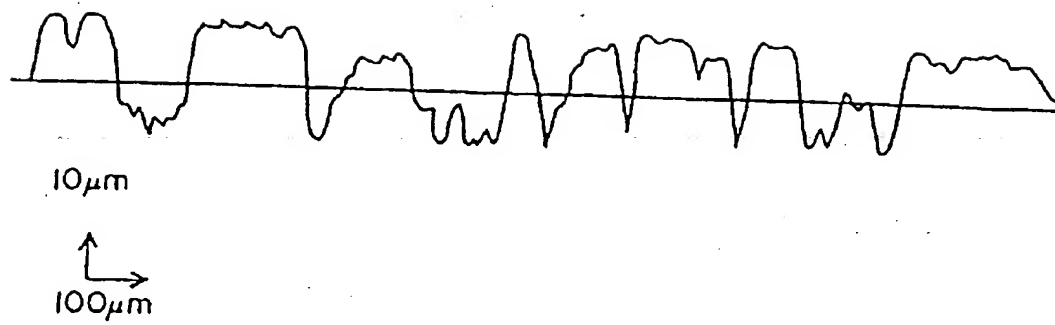


图 46



(47-1)

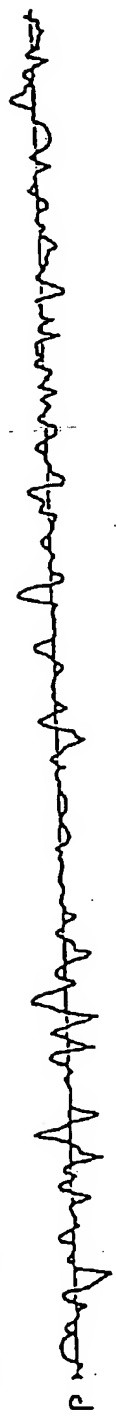
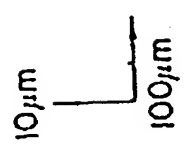
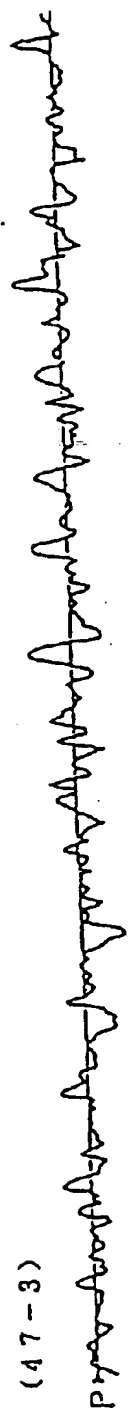


图 47

(47-2)



(47-3)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)